ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · F. SIMON

167. BAND, 1./2. HEFT

MIT 36 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im Dezember 1933

Z. physikal. Chem. (A)

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.30

Inhalt.

Bücherschau.

Fortsetzung s. Umschlagseite

Über die Bildungswärme von Cadmiumoxyd, Cadmiumhydroxyd und Zinkoxyd.

Von

G. Becker und W. A. Roth.

(Eingegangen am 12. 8. 33.)

Es werden neue Werte gegeben für die Bildungswärmen (B.-W.) von kristallinen ZnO, CdO und $Cd(OH)_2$. Eine neue Messmethodik zur Erzielung vollständiger Verbrennung in der calorimetrischen Bombe wird beschrieben. Die bei der Verbrennung erhaltenen Oxyde werden benutzt, um die aus der Verbrennung direkt erhaltene Bildungswärme indirekt aus den Lösungswärmen zu kontrollieren. Die für CdO angegebenen Bildungswärmen schwanken zwischen 57 und 65 kcal, also um mehr als 10%. Es schien daher erwünscht, die Grösse neu zu messen. Wir beschreiben die Methodik genauer, weil manche Arbeiten, z. B. die von Moose und Parr[1]), so lakonisch abgefasst sind, dass die Resultate fast wertlos sind.

Als nächstliegende Methode kam die direkte Oxydation in der calorimetrischen Bombe in Betracht. Wie schon öfter erwähnt, gibt es für anorganische Reaktionen in der Bombe keine Universalmethode, es sind vielmehr Vorversuche nötig, um zu erkunden, wie man eine brauchbare Verbrennungsquote erhält. Das Cadmium leistete in dieser Hinsicht recht hartnäckigen Widerstand. Alle bisher erprobten Methoden schlugen fehl; so verbrannten bei der direkten Oxydation im Quarzschälchen mit Paraffinöl als Hilfssubstanz nur etwa 5% des eingewogenen Metalls. Eine Zündung mit einem Platindraht ohne Zugabe von Paraffinöl führte nicht zum Ziel, wahrscheinlich infolge der kleinen Wärmetönung pro Gramm Cadmium. Die früher beim Silicium angewandte Methode[2]) gab eine Verbrennungsquote von etwa 10%.

Erst eine Auskleidung des Quarzschälchens mit 1 g ZrO_2 und Tränkung des ZrO_2 mit Paraffinöl als Unterlage für das Cadmium führte zu fast vollständiger Oxydation, aber es blieben Komplikationen. 95% des Metalles wurden oxydiert, aber es erschien unmöglich, das sehr zerstäubte und äusserst voluminöse braune Oxyd zu sammeln und die O_2-Zunahme zu bestimmen. Wurde der Inhalt des Schälchens noch einmal mit Paraffinöl getränkt und dieses nochmals verbrannt, so trat eine weitere Oxydation ein, schon fast bis zur

---

[1]) Moose und Parr, J. Am. chem. Soc. **46**, 2656. 1924. [2]) W. A. Roth und G. Becker, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 18. 1932.

Vollständigkeit, aber das in der Bombe belassene Oxyd war merklich heller geworden. Ein Teil des Oxydes hatte sich mit dem aus dem Paraffin bei der Verbrennung gebildeten CO_2 zu Carbonat umgesetzt, und wahrscheinlich war auch etwas Nitrat entstanden. Also eine einmalige Verbrennung des Cadmiums und Analyse des Rückstandes durch Messung der Wasserstoffentwicklung mit Salzsäure konnte keine brauchbaren Resultate ergeben, da der Gehalt des Oxydes an Carbonat und Nitrat nicht zu bestimmen war. Eine weitere Schwierigkeit bestand in der Einwaage des Paraffins wegen der Wasseranziehung des voluminösen ZrO_2 während der Wägung, aber hier konnte Wägung nach Zeit Hilfe schaffen.

Eine Blindversuchsreihe, Paraffin im ZrO_2-ausgekleideten Quarzschälchen zu verbrennen und die Bombenwand durch Blindversuch vorher mit *CdO* auszukleiden, ergab innerhalb der Versuchsfehler unter Einsetzung der Werte für die Verbrennungswärme von Paraffin (1 g = 10982 ± 3), die Zündung, die Verbrennung des Fadens und die Bildungswärme der sekundär entstandenen HNO_3 vollkommen übereinstimmende Werte, so dass bei jeder Paraffinverbrennung stets so gut wie gleiche Mengen Carbonat und Nitrat gebildet werden. Bei theoretischem Umsatz von etwa 4500 cal wurden z. B. in einer Versuchsreihe zu wenig gefunden: 16·8, 19·2, 15·4, 21·0, 19·1, 14·1 cal. In diesen Werten ist die Korrektur für die Wasseranziehung des ZrO_2 während der Paraffineinwaage und die dadurch bedingte Einsetzung einer zu grossen Paraffinmenge enthalten, aber durch zeitlich gleiche Einwaage ist die Differenz innerhalb der Versuchsfehler konstant[1]). Bemerkt sei hierzu noch, dass ohne „Sentina“ verbrannt wurde. Bei der Verbrennung von Paraffin entsteht Wasser. Würde man dieses nach jeder Verbrennung in der Bombe belassen, so würde sich der Wasserwert mit der Zeit merklich erhöhen. Die Bombe muss, um das bei der Verbrennung des Paraffins entstandene Wasser zu entfernen, nach jeder Verbrennung getrocknet werden. Einfüllen von Wasser würde diese Trocknung erschweren, die ohne Sentina durch 1stündiges Erwärmen auf 50° bewirkt werden konnte.

Aus diesen Vorversuchen ergab sich für die Verbrennung von Cadmium folgende Methode:

Die Bombenwand wurde durch einen Blindversuch mit *CdO* ausgekleidet. Etwa 1 g ZrO_2 (Kahlbaum) wurde in einem Quarzschälchen

[1]) Ein Ablesefehler von 0·0005° macht 1·4 cal aus, so dass die Ziffer hinter dem Dezimalpunkt nur Rechnungsstelle ist.

durch Verbrennen von Paraffinöl in der Bombe ausgeglüht. Dadurch wurde das ZrO_2 so porös, dass 17 Tropfen Paraffinöl (etwa 0·4 g) vollkommen aufgesogen wurden. Das so vorbehandelte Schälchen wurde über einem Bunsenbrenner nochmals geglüht, 20 Minuten erkalten gelassen, auf die Waagschale gestellt und nach weiteren 3 Minuten das Gewicht bestimmt. Innerhalb 2 Minuten wurden 17 Tropfen Paraffinöl zugegeben und nach weiteren 2 Minuten das Gewicht abermals bestimmt. Nach dem Tränken mit Paraffinöl trat keine Gewichtszunahme (infolge Wasseranziehung durch das ZrO_2) mehr auf. Auf diese Unterlage wurde dann das Cadmium eingewogen und unter 38 bis 40 Atm. mit einem Baumwollfaden in der Bombe gezündet. Nach der Verbrennung wurde die Bombe 1 Stunde bei 50° getrocknet und der Rückstand im Schälchen aus der ersten Verbrennung wiederum mit 17 Tropfen Paraffinöl weiter oxydiert. Diese Verbrennungen wurden wiederholt, bis jegliches metallisches Cadmium und auch das *CdO* aus dem Schälchen verschwunden war, also eine vollständige Verbrennung erzielt war. Im Anschluss musste noch einige Male Paraffinöl genau unter denselben Bedingungen verbrannt werden. Die dabei gefundenen Werte wurden als Korrektur für die *Cd*-Verbrennungen benutzt, wodurch sämtliche Korrekturen sich aufhoben. Es erscheint richtiger, jede Versuchsreihe individuell zu berechnen und nicht mit einem Mittelkorrekturwert aus sämtlichen Paraffinverbrennungen, da das ZrO_2 bei jeder neuen Auskleidung verschieden porös und dadurch auch die Wasseranziehung während der Einwaage des Paraffinöls verschieden sein kann.

Genau in der gleichen Weise wurde die B.-W. von *ZnO* bestimmt. Es galt hier, die Richtigkeit der Methode an Hand des vorliegenden sicheren Zahlenmaterials zu beweisen.

Die bei den Verbrennungen erhaltenen Oxyde wurden gesammelt, um durch Bestimmung ihrer Lösungswärmen in Salzsäure die direkt gefundene B.-W. zu kontrollieren. Der besseren Übersicht halber seien aber nähere Einzelheiten hierüber erst an entsprechender Stelle angegeben. — Da ferner reines kristallisiertes $Cd(OH)_2$ zur Verfügung stand, konnte auch dessen B-W. durch Lösen in der gleichen Salzsäure neu bestimmt werden.

A. Die Bildungswärme von *CdO*.

1. Direkt.

Als Ausgangsmaterial diente das reinste „Cadmium in Stangen" von Kahlbaum. Es wurde mit einer Feile zerkleinert und etwa vor-

handenes Eisen mit einem Magneten ausgezogen. Das zerkleinerte Präparat wurde mit HCl (1 : 4) und Messen des entwickelten Wasserstoffes unter Zusatz von H_2PtCl_6 als Katalysator analysiert. Es ergaben sich 99·93 % Cd (100·06, 99·94, 99·80, 99·90) und 0·07 % CdO (±0·05 %).

Eingewogen wurde 0·55 bis 0·84 g Cd, das in dünner Schicht auf dem mit Paraffinöl getränkten ZrO_2 fein verteilt wurde. Nach ein bis drei Verbrennungen war alles oxydiert. Eine grössere Einwaage war unvorteilhaft, da dann fünf bis zehn Verbrennungen nötig waren, um alles zu oxydieren; das Resultat wäre dann unsicherer geworden. Zu jeder Versuchsreihe wurde das Metall neu zerkleinert, um weitere Oxydation durch zu langes Stehen an der Luft zu verhindern.

Der höchste und tiefste Wert liegt zwar um gut 3 % auseinander, aber eine grössere Genauigkeit lässt sich nicht erzielen, denn, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, liegen die Abweichungen vom Mittel trotz der grossen Fehlerquellen schon innerhalb der Ablesefehler am Beckmann-Thermometer. Von 9000 bis 27000 Gesamtcalorien bleiben nur 300 bis 460 cal für die Oxydation von Cadmium, also teilweise nur $1^1/_2$ %. Es musste also eine grössere Anzahl von Versuchsreihen als sonst ausgeführt werden.

Für konstanten Druck folgt für die B.-W. von CdO durch direkte Verbrennung in der calorimetrischen Bombe:

$$[Cd] + {}^1/_2(O_2) = [CdO]_{\text{regulär}} + 62{\cdot}36 \pm 0{\cdot}25 \text{ kcal bei etwa } 20^\circ \text{C}.$$

Aus der Röntgenuntersuchung durch Fräulein Dr. A. Lindner ergab sich, dass das entstandene CdO Kochsalztyp hat, also regulär ist.

2. Indirekt aus Lösungswärmen.

Zur Berechnung der B.-W. von CdO wurden folgende Reaktionen benutzt.

1. $(H_2) + {}^1/_2\,(O_2) = H_2O + A$ 20° C
2. $[Cd] + 2\,HCl\,(200\,H_2O) = CdCl_2,\ 400\,H_2O + (H_2)_{\text{trocken}} + B$ 20° C
3. $[CdO] + 2\,HCl\,(200\,H_2O) = CdCl_2,\ 400\,H_2O + H_2O + C$ 20° C

$[Cd] + {}^1/_2(O_2) = [CdO] + A + B - C$ kcal.

Zu Reaktion (1) wurde der Standardwert von Rossini[1]) benutzt: bei 20° C 68·35±0·01 kcal.

Für Reaktion (2) wurde aus der Literatur die von Th. W. Richards und S. Tamaru[2]) gemessene Wärmetönung übernommen. Sie

[1]) F. D. Rossini, Bl. Bur. Stand. J. Res. **6**, 1. 1931. [2]) Th. W. Richards und S. Tamaru, J. Am. chem. Soc. **44**, 1060. 1922.

Tabelle 1. Zahlenwerte.

V_2A-Bombe von 332 cm³ Inhalt. 38 bis 40 Atm. O_2. Kein Wasser einpipettiert. Wasserwert 2807·1 ± 0·6 cal pro Grad. Pro Verbrennung etwa 1·6°. Temperaturerhöhung. Etwa 0·4 g Paraffinöl. Etwa 4500 cal.

Nr.	Gramm Einwaage (99·93% *Cd*)	Gramm *Cd*	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Korrektur im Mittel aus Verbrennung	= cal pro Verbrennung
			Verbrennung							
A	0·83675	0·83615	+ 426·2	− 2·3	− 16·6	− 11·7	− 23·6	− 17·5	3—6	+ 17·4
B	0·69550	0·69500	+ 364·2	− 18·6	abgebrochen		—	—	2	+ 18·6
C	0·62705	0·62660	+ 335·1	− 6·4	− 11·6	− 12·3	− 10·0	− 11·6	3—6	+ 11·4
D	0·72595	0·72545	+ 365·5	+ 7·7	− 16·5	− 14·7	− 10·8	− 13·3	3—6	+ 13·8
E	0·75900	0·75845	+ 353·4	− 29·0	− 0·4	− 6·5	− 14·3	− 12·4	4—6	+ 11·1
F	0·57670	0·57630	+ 277·2	+ 4·5	− 0·9	− 13·1	− 8·6	− 10·9	4—6	+ 10·9
G	0·55105	0·55065	+ 294·4	− 15·2	− 15·6	− 15·9	—	—	2—4	+ 15·6
H	0·65635	0·65590	+ 301·9	+ 25·0	− 16·1	− 16·9	− 13·4	—	3—5	+ 15·5
I	0·61740	0·61695	+ 332·0	− 10·5	− 9·2	− 15·9	—	—	2—4	+ 11·9

Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Gesamt cal für *Cd*	k cal für g-Atom	Abweichung vom Mittel in cal	In Δt gesamt	In Δt pro Versuch
	cal korrigiert		Verbrennung								
A	+ 443·6	+ 15·1	+ 0·8	+ 5·7	− 6·2	− 0·1	458·7	61·67	− 2·9	− 0·0010	− 0·0002
B	+ 382·8	0·0	—	—	—	—	382·8	61·92	− 0·9	− 0·0003	− 0·0002
C	+ 346·5	+ 5·0	+ 0·2	− 0·9	+ 1·4	− 0·2	351·1	62·99	+ 5·2	+ 0·0018	− 0·0003
D	+ 379·3	+ 21·5	+ 2·7	− 0·9	+ 3·0	+ 3·5	400·8	62·11	+ 0·2	+ 0·0001	± 0·0000
E	+ 364·5	+ 40·1	+ 10·7	+ 4·6	+ 3·2	− 1·3	415·3	61·55	− 3·5	− 0·0013	− 0·0002
F	+ 288·1	+ 15·4	+ 10·0	− 2·2	+ 2·3	0·0	313·5	61·15	− 4·6	− 0·0016	− 0·0003
G	+ 310·0	+ 0·4	0·0	− 0·3	—	—	310·0	63·28	+ 6·1	+ 0·0022	+ 0·0006
H	+ 317·2	+ 40·3	− 0·6	− 1·4	+ 2·1	—	357·9	61·34	− 4·2	− 0·0015	− 0·0003
I	+ 343·9	+ 1·4	+ 2·7	− 4·0	—	—	343·9	62·66	+ 3·3	+ 0·0012	+ 0·0004
							Mittel:	**62·07**	± 0·25 k cal		

lösten Cd direkt in HCl ($10\,H_2O$) bei 20° und rechneten um auf HCl ($200\,H_2O$) bei Trockenheit des Wasserstoffes.

Reaktion (3) wurde von uns neu gemessen, und zwar wurde das aus der Verbrennung von Cadmium in der Bombe erhaltene Oxyd benutzt.

Das Oxyd musste zu diesem Zwecke erst von Carbonat und Nitrat befreit werden. Die gesamte Oxydmenge wurde einige Stunden auf dem Wasserbade mit heissem Wasser behandelt, um das Nitrat zu entfernen, abfiltriert und bei schwacher Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht, wobei sich das Carbonat zersetzt. In der Bombe ist es sicherlich höher erhitzt worden, so dass die Behandlung das Oxyd nicht verändert. Das geglühte Oxyd zieht auf der Waage Wasser an, aber durch Wägung nach Zeit konnte der Feuchtigkeitsgehalt durch Interpolation ermittelt werden. Ferner enthielt das Oxyd noch ZrO_2, das bei der Verbrennung mit dem CdO verstäubt war. Das ZrO_2 wurde nach dem Lösen des CdO abfiltriert und durch Glühen des Rückstandes bestimmt. Für das CdO ergab sich:

99·70% CdO, 0·25% ZrO_2, 0·05% Feuchtigkeit.

Zur Lösung des Oxydes im Calorimeter wurde eine mit $^1/_{10}$ norm. $K(OH)$ titrierte HCl ($10·058\,H_2O$) benutzt und zwar so, dass Einwaage an Oxyd und Säure stets im selben Verhältnis standen, um immer dieselbe Endlösung zu erhalten. Versuche, direkt in HCl, $200\,H_2O$ zu lösen, schlugen wegen zu langsamer Umsetzung fehl. Als Calorimetergefäss diente ein Silberbecher mit einem Wasserwerte von 250 bis 300 je nach Flüssigkeitsmenge. Die Eichung des Calorimeters erfolgte nach jedem Versuche elektrisch unter Benutzung der Formel $\frac{c^2 \cdot t}{w \cdot 4·184}$, die Spannung wurde alle $^1/_2$ Minute mit Hilfe eines Wolffschen Präzisionsrheostaten, eines auf $10^{-6}\,A$ genauen Zeigergalvanometers von Siemens & Halske und eines geeichten Weston-Elementes gemessen. Die Temperaturerhöhung beim Lösen von CdO und beim Eichen war die gleiche.

Der Versuch, die Lösungswärme direkt durch Zertrümmern eines Reagensglases zu messen, schien von vornherein aussichtslos; einmal stand nicht so viel Oxyd zur Verfügung, ferner wäre eine schlechte Benetzung eingetreten; die Reaktion musste daher in einem Einsatzgefäss ausgeführt werden. Als Reaktionsgefäss diente ein Reagensglas. An ein an beiden Seiten offenes, weites Glasrohr wurde seitlich in der Achsenrichtung ein Glasstab angeschmolzen. Die untere Öffnung des Glasrohres wurde mit einem Glimmerblättchen und festem

Paraffin verschlossen. In dieses Gefäss wurde das Oxyd eingewogen, nachdem vorher noch etwas grobes Quarzpulver hineingetan worden war. Dieser Apparat mit der Einwaage wurde so in dem mit der eingewogenen Menge HCl (10·058 H_2O) beschickten Reagensglas durch einen Korkstopfen befestigt, dass die HCl knapp bis zum oberen Rand des Glasrohres reichte. Durch Lockern des Stopfens und Durchstossen des Glimmerbodens mit dem Glasstabe konnte die Reaktion in Gang gesetzt werden.

Der ganze Apparat konnte dann gleichzeitig als Rührer benutzt werden. Ferner bewirkte das Quarzpulver eine schnellere Lösung, da es ein Festsetzen des Oxydes am Paraffin verhinderte. Bei der Eichung musste natürlich diese zweite Rührung in der gleichen Weise wie beim Hauptversuch benutzt werden. Bei der Berechnung der Lösungswärme wurde mit einem Mittelwasserwerte gerechnet, der aus den einzelnen Eichungen unter Berücksichtigung der spezifischen Wärme der Endlösung im Reagensglase berechnet wurde.

Tabelle 2. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm Einwaage CdO[1]	Gramm CdO	Gramm HCl 10·058 H_2O	Statt theor. in Gramm	Gramm H_2O[2] im Calorimeter	t korr.	Wasserwert Nacheichung	cal	kcal/Mol	Messtemperatur in Grad
1	0·66920	0·66720	9·000	9·000	250·0	0·4835	283·0	136·25	26·22	20·3
2	0·47160	0·47015	6·342	6·342	250·0	0·3430	279·0	95·90	26·19	20·0
3	0·50690	0·50540	6·817	6·817	250·0	0·3650	278·9	102·20	25·97	20·0
4	0·47020	0·46875	6·323	6·322	250·0	0·3415	281·0	95·48	26·16	20·0
5	0·59130	0·58950	7·951	7·952	250·0	0·4280	281·8	120·22	26·19	20·0
6	0·49710	0·49560	6·684	6·685	250·0	0·3625	278·3	101·50	26·30	20·0
									26·17 ± 0·05	20·0

Die in der Einwaage von CdO enthaltenen 0·05 % H_2O können für die Endlösung unberücksichtigt bleiben. Aus der Tabelle 2 folgt:

$$\mathbf{[CdO] + 7{\cdot}9570\ HCl\ (10{\cdot}058\ H_2O) = CdCl_2\ (20{\cdot}367\ H_2O);}$$
$$\mathbf{5{\cdot}9570\ HCl\ (10{\cdot}18_4\ H_2O) + 26{\cdot}17 \pm 0{\cdot}05\ kcal\ bei\ 20^\circ\ C.}$$

Die erhaltene Endlösung wurde filtriert, um sie von Quarz, Glimmer und eventuell Paraffin zu reinigen. Im gleichen Calorimeter wurde die Verdünnungswärme der Lösung auf $CdCl_2$ (400 H_2O), 5·9570 HCl (200 H_2O) bestimmt, und zwar wurde im Silbercalorimeter

---

[1]) 0·25 % ZrO_2, 0·05 % H_2O. [2]) Kein Reaktionsteilnehmer.

die entsprechende Menge H_2O eingewogen, die Lösung in ein Reagensglas, das durchstossen wurde.

Tabelle 2a. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm $CdCl_2$ (20·367 H_2O) 5·9570 HCl (10·184 H_2O)	Statt theor. in Gramm	Gramm H_2O	t korr.	Wasserwert Nacheichung	Wasserwert Mittel	cal	kcal/Mol	Messtemperatur in ° C
1	13·675	13·674	200·0	0·2285	233·3	233·5	53·36	7·25$_9$	20·1
2	13·675	13·674	200·0	0·2300	235·2	233·5	53·71	7·307	20·3
3	13·675	13·674	200·0	0·2295	232·1	233·5	53·59	7·29$_0$	20·0
								7·28$_5$ ± 0·014	20·1

mithin:

$CdCl_2$ (20·36$_7$ H_2O); 5·9570 HCl (10·18$_4$ H_2O) + 1510·3 H_2O = $CdCl_2$ (399·9$_8$ H_2O); 5·957$_0$ HCl (199·99 H_2O) + 7·28$_5$ ± 0·0014 kcal bei 20° C.

In entsprechender Weise wurde die Verdünnungswärme von HCl (10·184 H_2O) gemessen.

Tabelle 2b. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm HCl (10·184 H_2O)	Statt theor. in Gramm	Gramm H_2O	t korr.	Wasserwert Nacheichung	Wasserwert Mittel	cal	kcal/Mol	Messtemperatur in ° C
1	15·438	15·436	240·0	0·2845	275·2	276·8	78·75	1·12$_2$	20·0
2	15·435	15·436	240·0	0·2845	276·6	276·8	78·75	1·12$_2$	20·0
3	15·438	15·436	240·0	0·2840	278·6	276·8	78·61	1·12$_0$	20·0
								1·21$_1$ ± 0·001	—

mithin:

HCl (10·184 H_2O) + 189·80 H_2O = HCl (199·9$_8$ H_2O) + 1·12$_1$ kcal ± 0·001 kcal bei 20·0° C.

Für die Reaktion $[CdO] + 2\,HCl$ (200 H_2O) = $CdCl_2$ (400 H_2O) + H_2O ergeben sich aus den drei gemessenen Wärmetönungen bei 20·0° C:

$$26{\cdot}17 + 7{\cdot}28_5 - 7{\cdot}9570 \cdot 1{\cdot}121 = 24{\cdot}54 \pm 0{\cdot}07 \text{ kcal}$$

und daher für die B.-W. von $[CdO]$ (indirekt):

$$[Cd] + {}^1/_2(O_2) = [CdO] + 68{\cdot}35 + 17{\cdot}23 - 24{\cdot}54 \text{ kcal}$$

$$\mathbf{[Cd] + {}^1/_2(O_2) = [CdO] + 61{\cdot}04 \text{ kcal bei } 20^\circ \text{C.}}$$

Dieser Wert stimmt mit dem direkt gefundenen Wert nicht innerhalb der Versuchsfehler überein, der Fehler dürfte bei der Lösung von Cd in $HCl\,10\,H_2O$ zu finden sein. Einmal ist der Wasserwert durch TH. W. RICHARDS und S. TAMARU nur additiv bestimmt worden, ferner war die Dauer der Lösung wahrscheinlich recht gross, so dass die gemessene Wärmetönung trotz der Übereinstimmung durch eine eventuelle lange Hauptperiode doch unsicher erscheint. Ausserdem kann durch die im Anfang ziemlich starke H_2-Entwicklung etwas Cadmium mit aus dem Reaktionsgefäss herausgerissen an die Wandung sein, wodurch die Wärmetönung ein wenig zu klein gefunden sein kann.

Für die B.-W. von CdO scheint daher der direkt in der calorimetrischen Bombe gefundene Wert von 62·36 kcal bei konstantem Druck sicherer zu sein. Er stimmt mit den von C. G. MAIER[1]) aus EMK bei 25° zu 62·31 ± 0·05 kcal und aus Änderung der freien Energie und Entropie zu 61·95 ± 0·5 kcal berechneten Werten gut überein. J. S. MOOSE und S. W. PARR fanden mit 65·19 kcal einen viel zu hohen Wert. Der Wert scheidet, da keine Einzelheiten angegeben sind, aus der Diskussion aus. Als wahrscheinlichsten Wert möchten wir **+62·2 ± 0·2** kcal vorschlagen.

B. Die Bildungswärme $Cd(OH)_2$.

Indirekt.

Die B.-W. von $[Cd(OH)_2$ folgt aus folgenden Wärmetönungen:

1. $2\,(H_2) + (O_2) = 2\,H_2O + 2\,A$ 20° C
2. $[Cd] + 2\,HCl\,(200\,H_2O) = CdCl_2\,(400\,H_2O) + H_{2\,\mathrm{trocken}} + B$ 20° C
3. $\mathbf{[Cd(OH)_2] + 2\,HCl\,(200\,H_2O) = CdCl_2\,(400\,H_2O) + 2\,H_2O + D}$ **20° C.**

$[Cd] + (H_2) + (O_2) = [Cd(OH)_2] + 2\,A + B - D$ kcal.

Über Reaktion (1) und (2) ist schon gesprochen, Reaktion (3) wurde neu gemessen und zwar genau in der gleichen Weise wie für CdO. In beiden Fällen hat die Hauptperiode eine Länge von 6 bis 10 halben Minuten.

Das kristallisierte $Cd(OH)_2$ wurde uns von Herrn Prof. Dr. G. F. HÜTTIG, Prag, überlassen, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Nach seinen Angaben war es sehr rein, was unsere Versuche bestätigen. Durch Glühen einer eingewogenen Menge $Cd(OH)_2$ an der Luft erhielten wir: 0·39675 g CdO statt theor. 0·39672 g und 0·48650 statt theor. 0·48653 g.

---

[1]) C. G. MAIER, J. Am. chem. Soc. **51**, 194. 1929.

Tabelle 3. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm Einwaage $Cd(OH)_2$	Gramm HCl (10·058 H_2O)	Statt theor. in Gramm	Gramm H_2O im Calorimeter[1]	t korr.	Wasserwert Nacheichung	Wasserwert Mittel	cal	kcal/Mol	Messtemperatur in °C
1	0·56550	6·691	6·689	250·0	0·3020	282·5	281·2	84·92	21·99	20·1
2	0·60360	7·139	7·140	250·0	0·3245	282·1	281·5	91·35	22·16	20·2
3	0·56250	6·655	6·654	250·0	0·3030	280·4	281·1	85·17	22·17	20·1
4	0·62560	7·398	7·400	250·0	0·3375	279·6	281·7	95·07	22·25	20·0
5	0·54140	6·403	6·404	250·0	0·2910	282·6	280·9	81·74	22·11	20·0
								Mittel:	22·14 ± 0·04	bei 20·1

also:

$$[Cd(OH)_2] + 7{\cdot}9571\ HCl\ (10{\cdot}058\ H_2O) = CdCl_2\ (20{\cdot}168\ H_2O);$$
$$5{\cdot}9571\ HCl\ (10{\cdot}309\ H_2O) + 22{\cdot}14\ \text{kcal} \pm 0{\cdot}04\ \text{bei}\ 20{\cdot}1\ °\text{C}.$$

Tabelle 3a. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm $CdCl_2$ (20·618 H_2O) 5·9577 HCl (10·309 H_2O)	Statt theor. in Gramm	Gramm H_2O	t korr.	Wasserwert Nacheichung	Wasserwert Mittel	cal	kcal/Mol	Messtemperatur in °C
1	15·544	15·542	225·0	0·2275	260·6	261·3	59·45	$7{\cdot}18_4$	20·1
	Gramm $CdCl_2$ (20·618 H_2O) 5·9565 HCl (10·309 H_2O								
2	15·542	15·543	225·0	0·2275	261·4	261·3	59·45	$7{\cdot}18_4$	20·0
3	15·545	15·543	225·0	0·2290	261·8	261·3	59·84	$7{\cdot}23_1$	27·0
								7·200 ± 0·016	20·0

$$CdCl_2\ (20{\cdot}618\ H_2O);$$
$$5{\cdot}9569\ HCl\ (10{\cdot}309\ H_2O) + 1509{\cdot}3\ H_2O = CdCl_2\ (399{\cdot}98\ H_2O);$$
$$5{\cdot}9569\ HCl\ (199{\cdot}9_9\ H_2O) + 7{\cdot}200 \pm 0{\cdot}016\ \text{kcal bei}\ 20°\ \text{C}.$$

Tabelle 3b. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm HCl (10·309 H_2O)	Statt theor. in Gramm	Gramm H_2O	t korr.	Wasserwert Nacheichung	Wasserwert Mittel	cal	kcal/Mol	Messtemperatur in °C
1	15·603	15·604	240·0	0·2820	276·7	275·9	77·80	1·108	20·0
2	15·604	15·604	240·0	0·2820	275·3	275·9	77·80	1·108	20·0
3	15·608	15·604	240·0	0·2825	275·7	275·9	77·94	1·100	20·0
								1·109 ± 0·001	20·0

[1]) Kein Reaktionsteilnehmer.

$$\boldsymbol{HCl\,(10{\cdot}309\,H_2O) + 189{\cdot}68\,H_2O = HCl\,(199{\cdot}99\,H_2O) + 1{\cdot}109}$$
$$\boldsymbol{\pm 0{\cdot}001 \text{ kcal bei } 20{\cdot}0^\circ \text{ C.}}$$

Für $[Cd(OH)_2] + 2\,HCl\ (200\,H_2O) = CdCl_2\ (400\,H_2O) + H_2O$ folgt aus den Tabellen 3, 3a und 3b 22·14—7·9570·1·109+ 7·200 = 20·52 kcal bei 20° C, und daher für die B.-W. von $[Cd(OH)_2]$ (indirekt) = 136·70 + 17·23 — 20·52

$$\boldsymbol{[Cd] + (H_2) + (O_2) = [Cd(OH)_2] + 133{\cdot}41 \text{ kcal bei } 20{\cdot}0^\circ \text{ C.}}$$

C. G. Maier[1]) fand aus EMK 131·85 ± 0·5 kcal bei 25°. Der Wert 133·41 ist aus denselben Gründen mit der gleichen Unsicherheit behaftet wie die indirekt gefundenen B.-W. von CdO.

Für die Hydratationswärme von CdO ergibt sich aus unseren Lösungswärmen:

$$[CdO] + 2\,HCl, \text{ sol.} = CdCl_2, \text{ sol.} + H_2O + 24{\cdot}54 \pm 0{\cdot}07$$
$$\boldsymbol{[Cd(OH)_2] + 2\,HCl, \text{ sol.} = CdCl_2, \text{ sol.} + 2\,H_2O + 20{\cdot}56 \pm 0{\cdot}05}$$
$$[CdO] + H_2O = [Cd(OH)_2] + \mathbf{4{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1 \text{ kcal,}}$$

während C. G. Maier[1]) + 1·4 kcal bei 25° angibt. Wir halten unsere Werte für sicherer.

C. Die Bildungswärme von *ZnO*.

1. Direkt.

Als Ausgangsprodukt diente das reinste „Zink in Stangen“ von Kahlbaum. Die Zerkleinerung und Analyse wurde ganz wie beim Cadmium ausgeführt. Die Reinheit des Zink ergab sich zu 99·80 % Zn (99·89, 99·61 und 99·89 %) und 0·20 % ZnO ± 0·03 %.

Die Ausführung der Verbrennung glich, wie schon erwähnt, vollkommen der des Cadmiums mit 1 g ZrO_2 ausgekleidetem Quarzschälchen, Auskleidung der Bombenwand mit ZnO aus Blindversuch, 17 Tropfen Paraffinöl als Hilfssubstanz zur Verbrennung. Vom Zink gelangten 0·33 bis 0·53 g zur Einwaage. Versuche, bei denen ein grosser Teil des entstandenen ZnO zusammengeschmolzen war und daher noch unverbranntes Zink enthielt, wurden verworfen, denn bei weiterer Verbrennung würde das noch nicht oxydierte Metall geschützt sein. Zur vollkommenen Oxydation waren maximal zwei Verbrennungen nötig; also pro Versuchsreihe bei drei Korrekturverbrennungen fünf Verbrennungen.

---

[1]) C. G. Maier, J. Am. chem. Soc. **51**, 194. 1929.

Tabelle 4. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm Einwaage (99·80% Zn)	Gramm in Zn	1. Verbrennung	2.	3.	4.	5.	6.	Korrigiert mit Mittel aus	= cal pro Verbrennung
A	0·52065	0·51960	+640·7	−18·6	−20·8	−17·8	—	—	2—4	+19·1
B	0·33500	0·33435	+408·7	−13·2	−24·4	−18·3	—	—	2—4	+18·6
C	0·38620	0·38545	+472·8	−12·4	−12·7	−18·3	—	—	2—4	+14·5
D	0·34530	0·34460	+427·0	−12·1	−11·8	−15·7	—	—	2—4	+13·2
E	0·45285	0·45190	+553·7	−6·6	−12·8	−10·3	−9·4	—	3—5	+10·8
F	0·37255	0·37180	+453·7	−2·4	−10·8	−9·4	−14·9	−10·8	3—6	+11·5

Nr.	1. Verbrennung	2.	3.	4.	5.	6.	Gesamt cal für Zn	kcal für 65·38 g Zn	Abweichung vom Mittel in cal gemessen	In t gesamt	In t pro Versuch
A	+659·8	+0·5	−1·7	+1·3	—	—	659·8	83·02	−0·4	−0·0001	0·0000
B	+427·3	+5·4	−5·8	+0·3	—	—	427·3	83·55	+2·5	+0·0009	+0·0002
C	+487·3	+2·1	+1·8	−3·8	—	—	487·3	82·66	−2·4	−0·0009	−0·0002
D	+440·2	+1·1	+1·4	−2·5	—	—	440·2	83·52	+2·4	+0·0009	+0·0002
E	+564·5	+4·2	−2·0	+0·5	+1·4	—	568·7	82·28	−5·4	−0·0019	−0·0004
F	+465·2	+9·1	+0·7	+2·1	−3·4	+0·7	474·3	83·40	+1·9	+0·0007	+0·0001

Mittel: **83·07 ± 0·21 kcal.**

Der höchste und tiefste Wert liegen zwar fast 2% auseinander, aber die Fehler bei den einzelnen Versuchsreihen liegen weit innerhalb der Fehlergrenzen.

Bei konstantem Druck folgt für die B.-W. von $[ZnO]$ durch direkte Verbrennung in der calorimetrischen Bombe:

$$[Zn] + {}^1/_2(O_2) = [ZnO]_{\text{hexagonal}} + 83{\cdot}36 \pm 0{\cdot}21 \text{ kcal bei etwa } 20^\circ\text{ C.}$$

Die Röntgenuntersuchung durch Fräulein Dr. A. Lindner ergab, dass das Diagramm des erhaltenen ZnO vollkommen mit dem sonst beobachteten übereinstimmt: ZnO kristallisiert im Würtzit-Typus (hexagonal).

2. Indirekt aus Lösungswärmen.

Die Berechnung der B.-W. von ZnO folgt aus folgenden Reaktionen:

1. $(H_2) + {}^1/_2(O_2) = H_2O + A$
2. $[Zn] + 2\,HCl\,(200\,H_2O) = ZnCl_2\,(400\,H_2O) + H_{2\text{trocken}} + E$
3. $[ZnO] + 2\,HCl\,(200\,H_2O) = ZnCl_2\,(400\,H_2O) + H_2O + F$

$[Zn] + {}^1/_2(O_2) = [ZnO] + A + E - F$ kcal.

Für die B.-W. von H_2O wurde wiederum Rossinis Wert angesetzt. Reaktion (2) ist von Th. W. Richards und Th. Thorvaldson[1]) gemessen.

[1]) Th. W. Richards und Th. Thorvaldson, J. Am. chem. Soc. **44**, 1051. 1922. 36·32 kcal bei 20° C.

messen worden. Sie lösten *Zn* direkt in *HCl* (20 H_2O) und rechneten auf *HCl*, 200 H_2O und Trockenheit des H_2 bei 20° C um. Reaktion (3) wurde mit dem in der Bombe erhaltenen *ZnO* neu bestimmt.

Die Reinigung des *ZnO*, die Analyse auf ZrO_2- und H_2O-Gehalt geschah in gleicher Weise wie beim *CdO*, ebenso die Messung der Wärmetönung. Die Analyse ergab für *ZnO*: 99·43 % *ZnO*, 0·50 % ZrO_2 und 0·07 % H_2O für Lösungsversuch 1 bis 3 und 99·38 % *ZnO*, 0·49 % ZrO_2 und 0·13 % H_2O für Lösungsversuch 4. Zur Lösung wurde ebenfalls wie beim *CdO* und $Cd(OH)_2$: *HCl* (10·058 H_2O) benutzt. Die Hauptperiode hatte 10 bis 12 Intervalle (5 bis 6 Minuten).

Tabelle 5. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm Einwaage *ZnO* 0·50% ZrO_2 9·07% H_2O	Gramm *ZnO*	Gramm *HCl* 10·058 H_2O	Statt theor. Gramm	Gramm H_2O[1] im Calorimeter	*t* korr.	Wasserwert Nacheichung	Wasserwert Mittel	cal	kcal/Mol	Messtemperatur in °C
1	0·41300	0·41065	8·742	8·740	250·0	0·2990	282·7	282·5	84·49	16·74	20·0
2	0·47300	0·47030	10·001	10·009	250·0	0·3420	283·4	283·5	96·96	16·78	20·0
3	0·46990	0·46725	9·944	9·945	250·0	0·3365	283·3	283·4	95·36	16·61	20·0
	ZnO 0·49% ZrO_2 0·13% H_2O										
4	0·45220	0·44935	9·563	9·564	250·0	0·3265	283·2	283·2	92·43	16·74	20·0
										Mittel: 16·72 ± 0·02	20·0

Die in der Einwaage enthaltenen geringen H_2O-Mengen können auch hier unberücksichtigt bleiben. Aus der Tabelle folgt:

$$\mathbf{[ZnO] + 7{\cdot}955_6\, HCl\,(10{\cdot}05_8\, H_2O) = ZnCl_2\,(20{\cdot}367\, H_2O);}$$
$$\mathbf{5{\cdot}955_6\, HCl\,(10{\cdot}184\, H_2) + 16{\cdot}72 \pm 0{\cdot}02\ kcal\ bei\ 20^\circ\ C.}$$

Tabelle 5a. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm $ZnCl_2$ (20·36% H_2O) 5·95% *HCl* (10·18% H_2O)	Statt theor. Gramm	Gramm H_2O	*t* korr.	Wasserwert Nacheichung	Wasserwert Mittel	cal	kcal/Mol	Messtemperatur in °C
1	15·992	15·994	240·0	0·4255	276·8	276·8	117·77	13·35	20·1
2	15·992	15·994	240·0	0·4240	276·4	276·8	117·36	13·31	20·0
3	15·996	15·994	240·0	0·4245	277·2	276·8	117·49	13·32	20·0
								13·33 ± 0·02	20·0

[1]) Kein Reaktionsteilnehmer.

mithin: $\mathbf{ZnCl_2\,(20{\cdot}367\;H_2O);}$

$$\mathbf{5{\cdot}957_0\;HCl\,(10{\cdot}184\;H_2O) + 1510{\cdot}6\;H_2O = ZnCl_2\,(400{\cdot}0_2\;H_2O);}$$
$$\mathbf{5{\cdot}957_0\;HCl\,(200{\cdot}0_2\;H_2O) + 13{\cdot}33 \mp 0{\cdot}02\ \text{kcal bei}\ 20^\circ\,C.}$$

Die entsprechende Verdünnungswärme von $HCl\,(10{\cdot}184\,H_2O)$ ist im vorhergehenden schon gemessen worden (Zahlenwerte siehe bei CdO), also:

$$\mathbf{HCl\,(10{\cdot}184\,H_2O) + 189{\cdot}80\,H_2O = HCl\,(199{\cdot}9_8\,H_2O) + 1{\cdot}12_1}$$
$$\mathbf{\pm\,0{\cdot}0001\ \text{kcal bei}\ 20^\circ\,C.}$$

Für die Reaktion $[ZnO] + 2\,HCl\,(200\,H_2O) = ZnCl_2\,400\,H_2O + H_2O$ folgen aus diesen drei Werten bei 20·0° C $16{\cdot}72 - 7{\cdot}9570 \cdot 1{\cdot}21_1 + 13{\cdot}33 = 21{\cdot}13 \pm 0{\cdot}05$ kcal, und daraus für die B.-W. von $[ZnO]$: $68{\cdot}35 + 36{\cdot}32 - 21{\cdot}13 = 83{\cdot}54$ kcal

$$\mathbf{[Zn] + {}^1/_2(O_2) = [ZnO] + 83{\cdot}54\ \text{kcal bei}\ 20^\circ\,C.}$$

Dieser indirekt gefundene Wert stimmt mit dem in der calorimetrischen Bombe direkt gefundenen Wert von $83{\cdot}36 \pm 0{\cdot}21$ innerhalb der Versuchsfehler überein. Allerdings ist der indirekt gefundene nicht als vollkommen sicher anzusehen, da TH. W. RICHARDS und TH. THORVALDSON beim Lösen von *Zn* in *HCl* ihren Wasserwert additiv bestimmt haben, doch dürfte die Unsicherheit innerhalb der Versuchsfehler liegen. Jedenfalls scheint die Lösungswärme von *Zn* weit sicherer zu sein als die vom *Cd*, was in der verschiedenen Dauer der Auflösung begründet ist.

Beide Werte für die B.-W. von *ZnO* sind vollkommen in Einklang zu bringen mit den vorhandenen neueren Literaturwerten aus Lösungswärmen, EMK, Gleichgewichtsmessungen und Änderung der freien Energie und Entropie. Die Literaturwerte schwanken zwischen 83·0 und 83·4 kcal. Lediglich der direkt in der Bombe gefundene Wert von J. E. MOOSE und S. W. PARR liegt wieder wesentlich höher. Der wahrscheinlichste Wert dürfte **83·2 ± 0·2** kcal bei 20° und konstantem Druck sein.

Die direkt in der Bombe gefundenen B.-W. von $[CdO]$ und $[ZnO]$ sind also als richtig anzusehen, die indirekt gefundenen sind als Kontrollwerte brauchbar.

Anhang: Um einen direkten Vergleich zu haben mit TH. W. RICHARDS gemessenen Wärmetönungen wurde dieselbe Verdünnungswärme von *HCl* neu gemessen, die von TH. W. RICHARDS und S. TAMARU bei der Lösung von *Cd* in $HCl\;10{\cdot}05\;H_2O$ eingesetzt wurde. Sie geben an für $HCl\,(10{\cdot}05\,H_2O)$ zu $HCl\,(200\,H_2O)$ 1·155 kcal. Von uns aus wurde die anfangs schon angegebene $HCl\,(10{\cdot}058\,H_2O)$ benutzt.

Tabelle 6. Zahlenwerte.

Nr.	Gramm HCl 10·058 H_2O	Statt theor.	Gramm H_2O	t korr.	Wasser-wert Nach-eichung	Wasser-wert Mittel	cal	kcal/Mol	Mess-tempe-ratur in °C
1	14·311	14·312	225·0	0·2865	261·7	261·2	74·83	1·138	20·0
2	14·309	14·312	225·0	0·2855	261·3	261·2	74·57	1·134	20·0
3	14·315	14·312	225·0	0·2855	260·5	261·2	74·57	1·134	20·0
4	14·310	14·312	225·0	0·2860	261·2	261·2	74·71	1·136	20·0
							Mittel:	1·136 ± 0·001	20·0

also:

$$HCl\,(10{\cdot}05_8\,H_2O) + 189{\cdot}9_6\,H_2O = HCl\,(200{\cdot}0_2\,H_2O) + 1{\cdot}136 \pm 0{\cdot}001 \text{ kcal bei } 20^\circ\text{ C}.$$

Gegen Richards Wert $1{\cdot}15_5$ kcal ist dieser Wert um 0·019 kcal kleiner; der Grund dürfte in der Bestimmung des Wasserwertes liegen, dort additiv, hier elektrisch. Die bei der Berechnung der B.-W. von CdO und ZnO eingesetzten Werte für die Lösungswärme von Cd und Zn sind also als entsprechend unsicher anzusehen.

Zusammenfassung.

Neu bestimmt werden durch Verbrennung der reinen Metalle in der calorimetrischen Bombe die B.-W. von $[CdO]$ zu 62·36 ± 0·25 kcal und $[ZnO]$ zu 83·36 ± 0·21 kcal bei konstantem Druck und 20° C. Die wahrscheinlichsten Werte sind 62·2 und 83·2 ± 0·2 kcal. Eine neue Methode zur vollständigen Verbrennung von Metallen wird beschrieben. Als Kontrolle ergibt sich für die B.-W. durch indirekte Bestimmung aus Lösungswärmen 61·04 kcal für CdO und 83·54 kcal für ZnO. Die B.-W. von $[Cd(OH)_2]$ aus Lösungswärmen wurde gefunden zu 133·41 kcal bei 20·0° C. Daraus folgte für die Hydratationswärme von CdO 4·0 kcal.

Folgende Verdünnungswärmen von HCl bei 20·0° C sind neu gemessen:

$$HCl\,(10{\cdot}058\,H_2O) \rightarrow HCl\,(200\,H_2O) + 1{\cdot}136 \pm 0{\cdot}001 \text{ kcal}$$
$$HCl\,(10{\cdot}184\,H_2O) \rightarrow HCl\,(200\,H_2O) + 1{\cdot}12_1 \pm 0{\cdot}001 \text{ ,,}$$
$$HCl\,(10{\cdot}309\,H_2O) \rightarrow HCl\,(200\,H_2O) + 1{\cdot}10_9 \pm 0{\cdot}001 \text{ ,,}$$

Braunschweig, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

10. August 1933.

Die Bildungswärmen von Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd.

Von

G. Becker und W. A. Roth.

(Eingegangen am 12. 8. 33.)

Es werden neue Werte gegeben für die Bildungswärmen von Nb_2O_5 und Ta_2O_5. Beide Werte stimmen mit den Voraussetzungen gut überein.

In unserer Arbeit Bildungswärme (B.-W.) und Ordnungszahl (O.-Z.)[1]) konnten wir für Nb_2O_5 keinen Experimentalwert angeben. Für Ta_2O_5 wurde 480 kcal[2]) angegeben; aus der Kurve B.-W.—O.-Z. ergab sich dann für Nb_2O_5 durch Interpolation 465 kcal. Diese Werte werden durch das Experiment nahezu bestätigt.

Die fast reinen Metalle Niob und Tantal wurden uns von Herrn Dr. F. M. Jaeger, Groningen, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Beide Metalle stammen von der Steel and Iron Plating Man. in Chicago. Nach dortigen Analysen ergab sich für

Niob: 98·8% *Nb*, 0·75% *Fe*, 0·45% *Al*.
Tantal: 99·9% *Ta*, 0·1% *Fe*.

Die Dichte des Tantals wurde bei 19·6° unter Wasser mit der Mohrschen Waage zu 16·64 gefunden (Literaturangabe 16·62), während die Dichte des Niobs nicht bestimmt werden konnte, da das Metall zu viel Blasen enthielt.

a) Die Bildungswärme von Nb_2O_5.

Das sehr harte, metallische Niob wurde mit einer Feile zerkleinert. Das Eisen (etwa 5%) wurde mit einem Magneten ausgezogen. Beim Stehen an der Luft trat keine Gewichtsänderung ein.

Die Verbrennung des Niobs wurde in einer V_2A-Bombe bei 38 bis 40 Atm. Sauerstoffdruck ausgeführt (Wasserwert 2807·1 ± 0·6). Als Verbrennungsschälchen diente ein Quarzschälchen. Gezündet wurde mit einem Baumwollfaden und 5 Tropfen Paraffinöl als Hilfssubstanz. Besondere Schwierigkeiten traten nicht ein. Der Verbrennungsgrad wurde aus der O_2-Zunahme berechnet durch Wägen des Schälchens nach der Verbrennung und Eindampfen der „sentina"[3]).

[1]) W. A. Roth u. G. Becker, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 1. 1932. [2]) 480·5 kcal. A. Sieverts, A. Gotta und S. Halberstadt, Z. anorg. Ch. **187**, 155. 1930. Moose und Parr fanden 498·4 kcal; der Wert dürfte aber zu hoch sein, da sie gegenüber anderen Beobachtern stets höhere Werte fanden, z. B. beim Zink und Cadmium.
[3]) Siehe W. A. Roth und G. Becker, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 17. 1932.

Ein Teil des Oxyds war zerstäubt. Die Verbrennungsquote betrug gut 96%. Die B.-W. wurde unter der Annahme berechnet, dass das im Niob als Verunreinigung enthaltene Eisen und Aluminium prozentual gleich dem Niob verbrannt wäre. Die Fehler, falls das nicht der Fall gewesen sein sollte, würden in die Versuchsfehler fallen. Als Korrektur für die B.-W. von Al_2O_3 sind 393 kcal[1]), von Fe_3O_4 267 kcal eingesetzt.

Zu erwähnen ist noch, dass durch Glühen der Metalle an der Luft fast die theoretische O_2-Zunahme gefunden wurde unter Berücksichtigung des *Fe*- und *Al*-Gehaltes (Produkte Al_2O_3, Fe_3O_4, Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5).

Zahlenwerte.

Nr.	Gramm Einwaage	Gramm Paraffinöl 1 g = 109·82 cal	*t* korr.	Gesamt cal	cal Korrektur	cal für $Nb +$ $(Al + Fe)$	O_2-Zunahme	Gramm O_2 für $Fe + Fe_3O_4$	cal
1	0·37760	0·11210	0·7690	2158·7	1252·5	906·2	0·15660	0·00105	4·4
2	0·57180	0·11070	0·9310	2613·4	1241·5	1371·9	0·23800	0·00155	6·4
3	0·39320	0·10890	0·7705	2162·9	1220·9	942·0	0·16260	0·00105	4·4

Paraffinöl, Zündung, Faden und HNO_3 (interpoliert).

Nr.	Gramm O_2 für $Al + Al_2O_3$	cal	Gramm O_2 für $Nb + Nb_2O_5$	cal	O_2-Zunahme bei 100 % Verbr.	% verbrannt	kcal für 80·00 g O_2
1	0·00145	11·9	0·15410	889·9	0·16255	96·34	462·0
2	0·00220	18·0	0·23425	1347·5	0·24610	96·71	460·2
3	0·00150	12·3	0·16005	925·3	0·16930	96·94	462·5
						Mittel:	461·6 ± 0·7

Die drei Versuche sind gleich zu werten. Für die B.-W. bei konstantem Druck folgt:

$$2[Nb] + 2^1/_2 (O_2) = [Nb_2O_5]_{krist} + 463{\cdot}1 \pm 0{\cdot}7 \text{ kcal bei etwa } 20^0.$$

Die Röntgenuntersuchung durch Fräulein Dr. A. LINDNER ergab, dass das Nb_2O_5 aus der Bombe kristallin ist; nach Literaturangaben soll das Oxyd rhombisch kristallisieren. Für Indizierung rhombischer Systeme reichen aber DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen nicht aus.

b) Die Bildungswärme von Ta_2O_5.

Die Verbrennung des metallischen Tantals wurde vollkommen analog der des Niobs ausgeführt. Die Verbrennungsquote betrug 80

[1]) Neuer Wert von W. A. ROTH und A. MEICHSNER, noch nicht veröffentlicht.

bis 93%. Dass die B.-W. des Oxyds trotz dieser Streuung übereinstimmen, ist ein Beweis dafür, dass keine anderen Oxyde gebildet sind, ebenso war keine Silicatbildung eingetreten. Da Niob dem Tantal ziemlich ähnlich ist, ist dasselbe auch für *Nb* anzunehmen.

Zahlenwerte.

Nr.	Gramm Einwaage	Gramm Paraffinöl 1 g = 109·82 cal	t korr.	Gesamt cal	cal Korrektur	cal für $Ta + Ta_2O_5 + Fe + Fe_2O_3$	O_2-Zunahme gefunden	Gramm O_2 für $Fe + Fe_3O_4$	cal
1	0·88800	0·10880	0·8310	2332·7	1219·9	1112·8	0·18390	0·00035	1·5
2	0·80660	0·10685	0·7695	2160·1	1199·3	960·8	0·15895	0·00030	1·3
3	1·12690	0·10860	0·8625	2421·2	1215·7	1205·5	0·19880	0·00035	1·5

Zündung, Faden, Paraffinöl und HNO_3 (interpoliert).

Nr.	Gramm O_2 für $Ta + Ta_2O_5$	cal	O_2-Zunahme bei 100% Verbr.	% verbrannt	kcal für 80·00 g O_2	Mittel
1	0·18355	1111·3	0·19600	93·83	484·4	484·5 ± 0·5
2	0·15865	959·5	0·17805	89·27	483·8	
3	0·19845	1204·0	0·24875	79·92	485·4	

Die drei Versuche sind wiederum gleich zu werten, so dass für die B.-W. bei konstantem Druck folgt:

$$\mathbf{2[Ta] + 2^1/_2(O_2) = [Ta_2O_5]_{krist} + 486·0 \pm 0·5 \text{ kcal bei etwa } 20^0.}$$

Die Röntgenuntersuchung durch Fräulein Dr. A. Lindner ergab für Ta_2O_5 dasselbe wie für Nb_2O_5, also kristalline Struktur. Das Ta_2O_5 erweist sich jedoch im Röntgendiagramm nicht als einheitliche Substanz. Es treten noch fremde Linien hinzu, die nicht zum Ta_2O_5 gehören (vielleicht metallisches *Ta*). Der Kurvenzug O.-Z.—B.-W. in der fünften Gruppe des periodischen Systems ändert sich durch diese neuen Werte nur wenig.

Zusammenfassung.

Neu bestimmt werden durch Verbrennen der fast reinen Metalle in der calorimetrischen Bombe die B.-W. von $[Nb_2O_5]$ zu 463·1 ± 0·7 kcal und von $[Ta_2O_5]$ zu 484·5 ± 0·5 kcal bei konstantem Druck und 20° C. Die Dichte von metallischem Tantal wird mit der Mohrschen Waage bei 19·6° zu 16·64 bestimmt.

Braunschweig, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

10. August 1933.

Über die Auflösung von Metallen in Säuren.

Von

Maria Schunkert

(Eingegangen am 15. 8. 33.)

Die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren wird durch Zusatz von Nichtelektrolyten proportional deren Adsorbierbarkeit herabgesetzt. Die entgegengesetzte Wirkung können in gewissen Fällen Elektrolyte ausüben, was auf die durch Zunahme der Leitfähigkeit bewirkte Verstärkung der Lokalelemente zurückgeführt wird.

Einleitung.

Aus den Untersuchungen von G. Walpert[1]) geht hervor, dass die aliphatischen Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit der Auflösung von Metallen in H_2SO_4 in der Reihenfolge: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure herabsetzen, also entsprechend der Traubeschen Regel bei der Adsorption. Ausserordentlich gross war die hemmende Wirkung bei Zusatz von hochmolekularen Stoffen wie Gelatine und Methylviolett, die bekanntlich stark adsorbiert wurden. Unübersichtlicher waren die Verhältnisse bei Zugabe von Salzen. HCl setzte die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in H_2SO_4 herab; dasselbe war der Fall, wenn auch nicht in so starkem Masse, bei Zusatz von H_2SO_4 zu HCl. Die Halogensalze bewirkten eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Eisen, dagegen eine kleine Erhöhung bei Chrom, Zink und Cadmium. G. Walpert erklärt die hemmende Wirkung der aliphatischen Säuren und der hochmolekularen Stoffe, indem er annimmt, dass der Fremdstoff auf der Oberfläche adsorbiert wird und dadurch die Oberfläche gegen die Einwirkung der Säuren schützt; er schliesst hieraus, dass der primäre Vorgang bei der Lösung ebenfalls ein Adsorptionsvorgang ist, bei der Anionen und Kationen verschieden stark adsorbiert werden[2]). Dabei werden die Theorie der Lokalströme und die Diffusionstheorie als unzureichend abgelehnt, weil sie die hemmende Wirkung zugesetzter Stoffe auf die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren nicht zu erklären vermögen. In neuester Zeit hat aber Palmaer[3]) dargelegt, dass diese Erscheinung keineswegs im Gegensatz

[1]) G. Walpert, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 219/33. 1930. [2]) G. Walpert, Z. physikal. Ch. **151**, 233. 1930. [3]) W. Palmaer, Ingeniörs Vetensk. Akad. Handl. Stockholm **93**, 342. 1929.

zur Theorie der Lokalströme steht, dass diese vielmehr eine elegante Deutung auch dieser verwickelten Lösungsvorgänge gibt. Die Diffusionstheorie als allein charakerisierend für diese Vorgänge wird auch von ihm abgelehnt. Wohl folgt die Auflösungsgeschwindigkeit in einem gewissen Stadium, nämlich bei maximaler Auflösungsgeschwindigkeit, d. h. wenn die Gesamtfläche aller Lokalanoden gleich der aller Kathoden ist, den Gesetzen der Diffusion[1]). Jedoch ist diese Theorie nicht imstande, den ganzen Verlauf der Auflösung zu charakterisieren, während die Vorgänge sich zwanglos durch die Theorie der Lokalströme deuten lassen. Auch die Tatsache, dass hochmolekulare Stoffe die Reaktiosgeschwindigkeit hemmen, ordnet sich der Theorie der Lokalströme ein, wenn man eine Adsorption des Fremdstoffes durch das Metall annimmt, wodurch dann eine Anzahl von Lokalelementen unwirksam gemacht werden, was natürlich zur Folge hat, dass die Lokalströme geschwächt, d. h. der Ionentransport verlangsamt, also die Auflösungsgeschwindigkeit herabgesetzt wird. Nach PALMAER sind also die Lokalströme die Hauptursache für die Auflösung; die Adsorption kann aber die Erscheinungen modifizieren, indem sie die Lokalströme beeinflusst.

Die nachfolgende Arbeit, welche die wesentlichen Ergebnisse meiner von der philosophischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster angenommenen Dissertation enthält, wurde unternommen, um die Verhältnisse weiter zu klären.

Versuchsmethode.

Zur Anwendung kam die volumenometrische Methode, und zwar diente zur Messung des bei der Auflösung entwickelten Wasserstoffvolumens im wesentlichen die Apparatur von W. BAUHUIS[2]). Sie wurde in folgender Weise abgeändert.

In das eigentliche Versuchsgefäss wurde eine unglasierte Tonzelle eingebracht, in welcher sich bei sämtlichen Versuchen 25 cm³ Säure derselben Konzentration wie im Versuchsgefäss befand. Dieses enthielt jeweils 100 cm³ der betreffenden Säure; diese Mengen wurden gewählt, um die Niveaus in beiden Gefässen gleich zu machen. Im Versuchsgefäss wurde der zu untersuchende Metallzylinder an einem Glashäkchen aufgehängt und mit einer Platinelektrode (in einzelnen Fällen auch einer Palladium- oder Kohleelektrode), die sich in der Tonzelle befand, durch einen Platindraht leitend verbunden. Dadurch wurde die Wirkung der Lokalströme verstärkt und der Einfluss der Zusätze deutlicher. (Vorversuche zeigten, dass das Volumen der abgeschiedenen Gasmengen um etwa 25 bis 30% erhöht wurde.) Gleichzeitig war es auf diese Weise möglich, den beiden Elektroden gesondert die Zusätze zuzuführen und so zu prüfen, ob der Zusatz auf die Anode oder die Kathode wirkt. Im nachfolgenden wird diese Apparatur als Versuchsanordnung II bezeichnet.

---

[1]) M. CENTNERSZWER und IS. SACHS, Z. physikal. Ch. 87, 755. 1914.

[2]) W. BAUHUIS, Diss., Münster 1930, S. 2.

Die zu untersuchenden Metalle wurden in Stangen von 6 mm Durchmesser als reinstes, vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen und als Zinc. puriss. bezogen. Die äussere Schicht wurde auf der Drehbank entfernt und die Stangen in kleine Zylinder von nunmehr 5·5 mm Durchmesser und 25 mm Länge geschnitten. Nachdem diese Versuchszylinder auf der Polierscheibe auf Hochglanz poliert waren, wurden sie mit Petroläther sorgfältig entfettet, gewogen, nochmals mit Petroläther abgetupft und unmittelbar nach dem Trocknen bis zur Höhe von 20 mm dem Angriff der Säure ausgesetzt.

Die Versuche.

Von den Zusätzen wurden die Salze in feinpulverisierter Form der Säure direkt zugesetzt, während die hochmolekularen Stoffe jeweils in 25 cm^3 der betreffenden Säure von der gleichen Konzentration wie im Versuchsgefäss bzw. in der Tonzelle gelöst wurden.

Die Versuche mit den Zusätzen der Salze wurden bei einer Temperatur von 25° bzw. 30° ausgeführt, und zwar unter Umrühren, während die übrigen Versuche bei Zimmertemperatur und ohne Umrühren verliefen. Vorversuche hatten ergeben, dass das Umrühren ohne Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit war.

Bei der Auflösung des Elektrolyteisens wurde jeweils konstante Wasserstoffentwicklung abgewartet; erst dann erfolgte der Zusatz. Das konnte beim Zink nicht abgewartet werden. Auch waren bei diesem Metall die Messreihen nicht so gut reproduzierbar, vermutlich weil die Zylinder infolge ihrer kleinkristallinischen Struktur sich voneinander zu stark unterschieden[1]). Deshalb werden hier keine Messreihen angeführt, sondern nur die qualitativen Ergebnisse mitgeteilt.

Bei den Versuchen mit der Versuchsanordnung II wurden die gleichen Zusätze jedesmal gesondert zu beiden Elektroden, also einmal dem Versuchsgefäss, das andere Mal der Tonzelle, zugefügt. Die Versuche verliefen beim Eisen alle innerhalb von $2^1/_2$ Stunden. Zur Kontrolle der entwickelten Wasserstoffmenge wurde jedesmal der Gewichtsverlust des Versuchszylinders festgestellt.

1. Zusatz hochmolekularer Stoffe.

Sehr gut reproduzierbar waren die Reihen bei Eisen mit Zusätzen hochmolekularer Stoffe. Von der grossen Anzahl derartiger Versuche, die alle mit Versuchsanordnung II ausgeführt wurden, mit Zusätzen von Albumin, Agar, Dextrin, Casein, Stärke, Saponin und den hochmolekularen Farbstoffen Methylenblau und Methylviolett teile ich nur einige Messreihen mit, aus denen die verschieden starke Beeinflussung durch die unterschiedlichen Zusätze zu ersehen ist.

Als allgemeines Resultat soll vorweggenommen werden: Zusätze an der Platinelektrode sind ohne Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit; sie setzen diese dagegen stark

---

[1]) Vgl. W. Bauhuis, Diss., Münster 1930, S. 16 bis 18. Derselbe fand ebenfalls, dass nur grosskristallinisches Zink reproduzierbare Werte liefert.

herab, wenn sie zu dem sich auflösenden Metall zugefügt werden.

Die nachfolgenden Reihen sind mit Elektrolyteisen in 8 norm. H_2SO_4 angestellt worden.

Δt bedeutet einen Zeitabschnitt von 5 Minuten,

Δv das in dieser Zeit entwickelte Wasserstoffvolumen in Kubikzentimeter.

Tabelle 1. Zusatz: 0·67 g Albumin.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	2·15	80— 85	0·08	115—120	0·10
50—55	2·15	85— 90	0·10	120—125	0·09
55—60	2·15	90— 95	0·12	125—130	0·07
Zusatz		95—100	0·13	130—135	0·12
65—70	—	100—105	0·12	135—140	0·12
70—75	—	105—110	0·10	140—145	0·20
75—80	0·05	110—115	0·10	145—150	0·15

Tabelle 2. Zusatz: 0·67 g Gelatine.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	2·00	80— 85	0·25	115—120	0·25
50—55	2·00	85— 90	0·30	120—125	0·20
55—60	2·00	90— 95	0·30	125—130	0·20
Zusatz		95—100	0·27	130—135	0·17
65—70	0·10	100—105	0·28	135—140	0·15
70—75	0·15	105—110	0·25	140—145	0·15
75—80	0·25	110—115	0·25	145—150	0·15

Tabelle 3. Zusatz: 0·67 g Casein.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	2·10	80— 85	0·20	115—120	0·15
50—55	2·10	85— 90	0·20	120—125	0·13
55—60	2·10	90— 95	0·15	125—130	0·15
Zusatz		95—100	0·20	130—135	0·12
65—70	0·15	100—105	0·15	135—140	0·10
70—75	0·15	105—110	0·15	140—145	0·10
75—80	0·15	110—115	0·15	145—150	0·10

Tabelle 4. Zusatz: 0·67 g Agar.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	1·96	80— 85	0·20	115—120	0·21
50—55	1·96	85— 90	0·24	120—125	0·20
55—60	1·96	90— 95	0·21	125—130	0·15
Zusatz		95—100	0·23	130—135	0·19
65—70	0·27	100—105	0·24	135—140	0·16
70—75	0·27	105—110	0·24	140—145	0·15
75—80	0·26	110—115	0·23	145—150	0·15

Tabelle 5. Zusatz: 0·67 g Saponin.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	1·95	80— 85	0·35	115—120	0·25
50—55	1·95	85— 90	0·25	120—125	0·20
55—60	1·95	90— 95	0·25	125—130	0·18
Zusatz		95—100	0·25	130—135	0·25
65—70	0·70	100—105	0·20	135—140	0·25
70—75	0·55	105—110	0·20	140—145	0·25
75—80	0·30	110—115	0·20	145—150	0·25

Tabelle 6. Zusatz: 0·67 g Gummi arab.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	2·10	80— 85	0·70	115—120	0·50
50—55	2·10	85— 90	0·65	120—125	0·60
55—60	2·10	90— 95	0·55	125—130	0·60
Zusatz		95—100	0·60	130—135	0·60
65—70	0·65	100—105	0·50	135—140	0·60
70—75	0·65	105—110	0·60	140—145	0·59
75—80	0·70	110—115	0·60	145—150	0·60

Tabelle 7. Zusatz: 0·67 g Dextrin.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	1·95	80— 85	0·95	115—120	0·85
50—55	1·95	85— 90	0·90	120—125	0·85
55—60	1·95	90— 95	0·90	125—130	0·90
Zusatz		95—100	0·95	130—135	0·90
65—70	1·05	100—105	0·95	135—140	0·90
70—75	1·05	105—110	0·90	140—145	0·90
75—80	0·90	110—115	0·90	145—150	0·85

Tabelle 8. Zusatz: 0·67 g Stärke.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	2·00	80— 85	1·20	115—120	1·25
50—55	2·05	85— 90	1·20	120—125	1·25
55—60	2·05	90— 95	1·20	125—130	1·25
Zusatz		95—100	1·25	130—135	1·25
65—70	1·00	100—105	1·25	135—140	1·25
70—75	1·10	105—110	1·20	140—145	1·30
75—80	1·20	110—115	1·25	145—150	1·25

Die Ergebnisse bei der Auflösung von Zink in $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 waren analog; es erübrigt sich daher, die Reihen mitzuteilen.

Die oben genannten Stoffe sind Nichtelektrolyte bzw. schwache Elektrolyte. Einige sind gegen Elektrolyte unempfindliche Kolloide (Dextrin, Stärke), andere sind Halbkolloide (Casein).

Aus den Tabellen ergibt sich:

1. Die hochmolekularen Stoffe, wie Albumin, Gelatine, Casein usw., wirken bei Eisen und Zink in gleicher Richtung — nämlich hemmend — auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

2. Die Eiweissstoffe hemmen in beiden Fällen stärker als die übrigen zugesetzten Stoffe, namentlich als die Kohlehydrate Dextrin und Stärke.

Eine Übersicht über die Reihenfolge, in der die Stoffe die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren herabsetzten, mag das belegen.

Eisen: Albumin > Gelatine > Casein > Agar > Saponin > Gummi arab. > Dextrin > Stärke.

Zink: Gelatine > Casein > Albumin > Saponin > Dextrin > Gummi arab. > Agar > Stärke.

Aus dem Vergleich mit den von ZSIGMONDY[1]) gefundenen Goldzahlen einiger dieser Stoffe, die ja ein Mass für die Adsorbierbarkeit darstellen, geht hervor, dass die Adsorption ausschlaggebend für die Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit ist. (Dass einige Stoffe sich nicht ganz diesen Goldzahlen entsprechend verhalten, liegt wohl daran, dass die Stoffe nie ganz einheitlich sind. Auch mag es ja sein, dass auch andere Einflüsse eine nebensächliche Rolle spielen.)

Methylenblau und Methylviolett, die stark dissoziierte Elektrolyte[2]) sind, setzen ebenfalls die auflösende Wirkung der Schwefelsäure auf Eisen herab, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Tabelle 9. *Fe* in 8 norm. H_2SO_4. Zusatz: 0·67 g Methylenblau.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	1·85	70—75	—	95—100	—
50—55	1·85	75—80	—	100—105	—
55—60	1·85	80—85	—	105—110	—
Zusatz		85—90	—		
65—70	0·20	90—95	—		

Tabelle 10. *Fe* in 8 norm. H_2SO_4. Zusatz: 0·67 g Methylviolett.

Δt	Δv	Δt	Δv	Δt	Δv
45—50	2·30	70—75	0·10	125—130	0·05
50—55	2·30	75—80	0·10	130—135	0·04
55—60	2·30			135—140	0·04
Zusatz				140—145	0·04
65—70	0·10			145—150	0·04

Die Wirkung des Zusatzes ist geringer, wenn kleinere Mengen zugesetzt werden. So war z. B. die Wirkung eines Zusatzes von 0·3 g

[1]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 1909, S. 451; 1922, S. 810. [2]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 1922, S. 894/95 und 273.

Methylenblau so stark wie die Beeinflussung der Auflösungsgeschwindigkeit durch einen Zusatz von 0·67 g Methylviolett.

Das entgegengesetzte Verhalten zeigten Farbstoffzusätze zu Zink in $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4. Obgleich die Messreihen nicht gut reproduzierbar waren und die Zunahme der Auflösungsgeschwindigkeit durch den Zusatz nur klein ist, konnte diese Einwirkung durch eine grosse Reihe von Versuchen einwandfrei nachgewiesen werden; ebenso, dass Methylviolett die Auflösungsgeschwindigkeit wirksamer beeinflusste als Methylenblau.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die hochmolekularen Nichtelektrolyte die Auflösungsgeschwindigkeit in konzentrierten und verdünnten Säurelösungen herabsetzen. Die hochmolekularen Elektrolyte hemmen die Auflösungsgeschwindigkeit in konzentrierten, steigern sie aber in den verdünnten.

Absolut sicher ist der zweite Schluss nicht, denn die Versuche in konzentrierten Lösungen sind mit Eisen, die in verdünnten mit Zink angestellt worden; es ist möglich, dass die verschiedenen Metalle eine spezifische Wirkung ausüben. Es konnten aber keine Versuche mit Eisen in verdünnten Säuren ausgeführt werden, da die Auflösungsgeschwindigkeit zu klein und ebenso mit Zink in konzentrierten, da die Auflösungsgeschwindigkeit zu gross war.

2. Zusatz von Salzen.

Von den Zusätzen (Chloride, Phosphate, Chromate und Sulfate) zu Eisen übten nur die Chloride nennenswerte Einflüsse auf die Auflösungsgeschwindigkeit in 8 norm. H_2SO_4 aus, und zwar setzten sie diese merklich herab, während die Sulfate, Chromate und Phosphate keine bzw. minimal hemmende Wirkungen zeigen.

Vereinigt man dieses Ergebnis mit dem von WALPERT[1]) gefundenen, so ergibt sich für Eisen bei gleichem Kation die Reihenfolge der hemmenden Wirkung

$$J > Br > Cl > {}^1/_2\, SO_4.$$

Dieselbe Reihenfolge haben RONA und MICHAELIS[2]) für die Adsorption an Blutkohle gefunden. Bei Eisen ist somit der Parallelis-

[1]) G. WALPERT, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 224. 1930. [2]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 1930, S. 293 (loc. cit., S. 290). RONA und L. MICHAELIS, Bioch. Z. **94**, 240. 1919.

mus zwischen Adsorbierbarkeit und hemmender Wirkung des Anions ein vollkommener.

In der verdünnten H_2SO_4-Lösung wird die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink durch Salze heraufgesetzt[1]).

Erklärung der Erscheinungen.

Aus meinen Versuchen im Verein mit denen von Walpert und Bauhuis geht hervor:

1. Hochmolekulare Stoffe setzen die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren stets herab; ebenso verhalten sich schwache Säuren, z. B. Essigsäure, Buttersäure usw.

2. Stark dissoziierte Stoffe, wie die Halogensalze, das Methylenblau, Methylviolett usw., erhöhen in manchen Fällen die Auflösungsgeschwindigkeit, in anderen setzen sie sie herab.

Die erste Tatsache ist leicht zu erklären. Ich schliesse mich der von Palmaer gegebenen Deutung an; die Fremdstoffe werden adsorbiert, wodurch eine Anzahl der Lokalelemente ausser Tätigkeit gesetzt wird.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass die Zusätze nur wirken, wenn sie mit dem sich auflösenden Metall in Berührung stehen. Sie müssen sich daher auf das Metall und nicht auf das Platin bzw. die Verunreinigungen (Kathode) niederschlagen. Es ist möglich, dass der sich entwickelnde Wasserstoff diese Kathoden fortdauernd reinigt, so dass hier keine Adsorption stattfindet. Vielleicht spielen auch die elektrischen Ladungen eine Rolle.

Unübersehbar verwickelt liegen die Verhältnisse bei den starken Elektrolyten. Wir wissen nicht, ob die Ionen oder die unzersetzten Moleküle stärker adsorbiert werden; wahrscheinlich ist das letztere der Fall, denn das Jodmolekül wird z. B. stark adsorbiert, das Jodion dagegen nur wenig. Dazu kommt bei den Metallen, dass der negativ geladene Säurerest das positive Metallion aus dem Metallgefüge herausreisst und daher nicht während längerer Zeit adsorbiert sein kann, ohne eine lösende Wirkung auszuüben. Bei dem Einfluss der starken Elektrolyte aufeinander ist weiter zu berücksichtigen, dass die Dissoziation sich beim Mischen ändert. Eine Zunahme der Dissoziation bedeutet eine Verstärkung des Stroms in den Lokalelementen und damit eine Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit; eine Abnahme der Dissoziation wirkt in entgegengesetzter Richtung.

---

[1]) G. Walpert, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 227. 1930.

Auf Grund dieser Überlegungen lässt sich das Verhalten von Methylviolett und Methylenblau verstehen. Sie werden als hochmolekulare Stoffe stark adsorbiert. Fügen wir zu einer konzentrierten Lösung von Schwefelsäure einen dieser Farbstoffe in kleinen Mengen hinzu, so wird die Dissoziation der Schwefelsäure kaum verändert; da der Farbstoff aber in der konzentrierten H_2SO_4 wenig dissoziiert ist, wird er stark adsorbiert und setzt die Auflösungsgeschwindigkeit herab (vgl. Versuche mit Eisen in 8 norm. H_2SO_4). In verdünnten H_2SO_4-Lösungen wird er, weil stark dissoziiert, nur wenig adsorbiert, aber die Leitfähigkeit steigern. Dies bedeutet eine Zunahme der Ströme in den Lokalelementen und damit eine Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit.

Konzentrierte HCl — zu konzentrierter H_2SO_4-Lösung zugesetzt — bewirkt eine Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit des Eisens; dasselbe ist der Fall, wenn umgekehrt konzentrierte Schwefelsäure zu Salzsäure von der gleichen Konzentration zugefügt wird. In beiden Fällen tritt die Reaktion $SO_4'' + H^{\cdot} \rightarrow HSO_4$ ein, die Dissoziation der Salzsäure bleibt ziemlich unverändert; indem HSO_4 stark adsorbiert wird, nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit ab.

In verdünnten Säuren wirken die Zusätze löslichkeitserhöhend. So beobachtete PALMAER[1]) in verdünnter Salzsäure mit Kaliumchloridzusatz (1 norm. HCl + 3 norm. KCl) eine Geschwindigkeitserhöhung um 36% im Höchstfall, die sich auf die dadurch bewirkte Leitfähigkeitserhöhung (47%) zurückführen lässt. Ebenso fanden WALPERT[2]) und BAUHIUS[3]) in verdünnten Säuren eine Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit durch Zusätze von Salzen, in konzentrierten Säuren dagegen eine Abnahme.

Ergebnisse.

1. Zusätze von Albumin, Agar, Dextrin, Gelatine, Casein, Stärke, Saponin setzen die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen und Zink in konzentrierten und verdünnten Säurelösungen herab.

2. Die starken Elektrolyte Methylviolett und Methylenblau erniedrigen die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in konzentrierter H_2SO_4, erhöhen sie beim Zink in verdünnter H_2SO_4.

3. Die Reihenfolge der Wirksamkeit verläuft parallel ihrer Adsorbierbarkeit.

---

[1]) W. PALMAER, Korros. u. Metallschutz **2**, 34. 1926. [2]) G. WALPERT, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 219 bis 233. 1930. [3]) W. BAUHUIS, Diss., Münster 1930.

4. Die Zusätze schlagen sich nur an dem sich auflösenden Metall und nicht an den Verunreinigungen desselben nieder.

5. Die stark dissoziierten Salze wirken in manchen Fällen hemmend, in anderen steigernd auf die Auflösungsgeschwindigkeit. Es wird dies zurückgeführt auf die Änderung der Dissoziation. Wenn letztere zunimmt, was besonders in verdünnten Lösungen der Fall ist, so wird die Stromstärke in den Lokalelementen grösser und damit die Auflösungsgeschwindigkeit.

Wird durch den Zusatz aber die Dissoziation des einen Stoffes stark zurückgedrängt, so kann, da jetzt das undissoziierte Molekül in höherem Masse adsorbiert wird, die Auflösungsgeschwindigkeit abnehmen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität zu Münster ausgeführt. Ich spreche meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Gerhard Schmidt, für die Anregung und Hilfe bei der Arbeit meinen herzlichen Dank aus.

Münster i. Westf., Physikalisches Institut.

Zur Methodik der Lösungswärmebestimmung.

Von

M. M. Popoff, K. G. Chomjakoff, N. N. Feodossjeff und P. K. Schirokich.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 33.)

Es wurden die Werte der Lösungswärmen bei ihrer Bestimmung in einem adiabatischen und gewöhnlichen Calorimeter verglichen.

Für die Lösungswärme des Chlorkaliums wurden früher sehr verschiedene Zahlen gefunden und erst in den letzten Jahren hat sich bessere Übereinstimmung ergeben. E. COHEN und J. KOOY[1]) fanden −4·373 kcal/15° für die molare Lösungswärme in 200 Mol H_2O bei 20°, W. ROTH und C. EYMANN[2]) den damit identischen Wert −4·371.

Nach den Angaben von W. A. ROTH wird diese Übereinstimmung erzielt, wenn derartige Messungen in einem adiabatischen Calorimeter ausgeführt werden, während mit anderen Anordnungen abweichende Zahlen erhalten werden. So fand ROTH nach der isothermischen Methode im Unterwassercalorimeter −4·387 kcal und in einem DEWAR-Gefäss −4·416.

Wir haben versucht festzustellen, ob man auf 0·2% übereinstimmende Zahlen für die Lösungswärme erhalten kann, wenn man einmal adiabatisch und das andere Mal nach gewöhnlicher Methode arbeitet. Folgende Calorimeterformen wurden verwendet:

a) Inhalt 200 cm³. Durchmesser : Höhe = 5 : 11.
b) Inhalt 200 cm³. Durchmesser : Höhe = 6 : 8.
c) Inhalt 500 cm³ mit Deckel.
d) Inhalt 500 cm³ ohne Deckel.

Im übrigen hatten alle diese Calorimeter gleiche Konstruktion, wie sie bereits beschrieben ist[3]), nur wurden verschiedene Rührer

---

[1]) E. COHEN und J. KOOY, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 336. 1928. Daselbst Zusammenstellung älterer Ergebnisse anderer Autoren. Seitdem sind die Präzisionsmessungen von E. LANGE, J. WÜST und J. MONHEIM (Z. physikal. Ch. **116**, 161. 1925; (A) **150**, 349. 1930) hinzugekommen, die auf 20° und 200 Mol H_2O interpoliert, zu −4·383 kcal führen. Bei 25° fanden J. R. PARTINGTON und N. E. SOPER (Phil. Mag. [7] **7**, 209. 1929) −4·268. [2]) W. A. ROTH und E. EYMANN, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 321. 1929. [3]) M. M. POPOFF, A. BUNDEL und W. CHOLLER, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 302. 1930.

benutzt: bei a) ein Schraubenrührer, bei b) ein OSTWALDscher Rührer, und bei c) und d) trug der Schraubenrührer unten eine Drahtnetzscheibe mit angelöteten Schaufeln.

Mit diesen Calorimetern wurde sowohl bei Wärmeaustausch wie adiabatisch gearbeitet. Im ersten Falle hielt man die Temperatur des Mantels konstant, und zwar entweder gleich der Anfangstemperatur oder der vorausgesetzten Endtemperatur; die Austauschkorrektur wurde dabei nach REGNAULT-PFAUNDLER berechnet. Im anderen Falle wurde die Temperatur des Mantels dauernd gleich der des Calorimeters gehalten, und in der Regel war hierbei die Temperatur sowohl

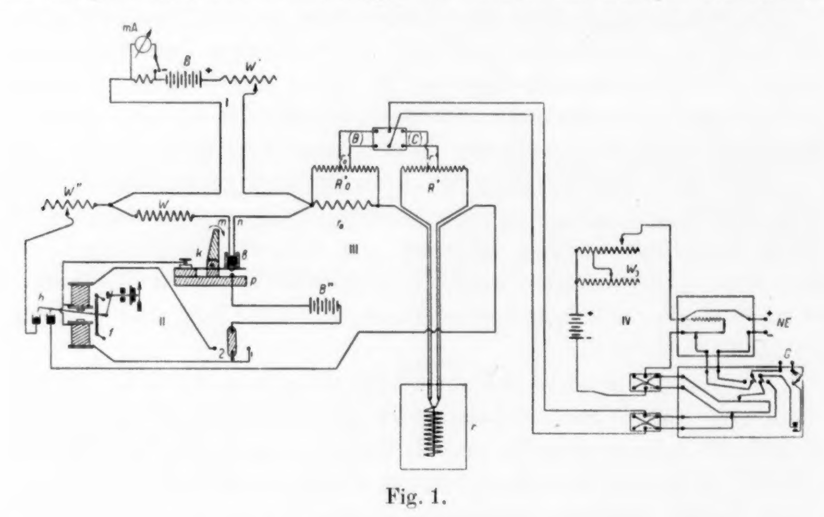


Fig. 1.

der Vor- wie der Nachperiode streng konstant. Trat aber eine geringe Änderung oder Differenz zwischen Mantel und Calorimeter auf, so wurden dafür Korrekturen angebracht, wie das in der eben zitierten Arbeit beschrieben ist.

Den Wasserwert des Systems bestimmten wir elektrisch. Es wurde mit einem in eine dünne Glaskapillare eingeschmolzenen Konstantandraht[1]) von 0·1 mm Durchmesser und etwa 50 cm Länge geheizt, dessen Widerstand etwa 30 Ohm betrug. Der Heizstrom trat in kleine mit Quecksilber gefüllte Erweiterungen des Glasröhrchens ein. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorbatterie von 18 Volt und 144 Amperestunden Kapazität, die ausserhalb der meist 6 Minuten dauernden Heizzeit über einem Widerstand von gleicher Grösse wie der des Heizdrahtes geschlossen war.

---

[1]) Nach E. LANGE, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 129. 1928.

Spannung und Widerstand wurden mittels eines DIESSELHORSTschen Kompensators von O. Wolf und eines 10-Ohm-Normalwiderstandes von Siemens & Halske gemessen, die Zeit mittels eines Chronometers und eines HIPPschen Chromoskops von Zimmermann bestimmt.

Das Gesamtschema der Apparatur zeigt Fig. 1. Wenn die Heizung beginnen soll, wird der Strom von dem Widerstand *w* auf den, wie erwähnt, ihm gleichen des Heizkörpers *r* umgeschaltet, indem durch Drehung des Hebels *k* (Fig. 2) in dem Pfeil entgegengesetzten Richtung zwischen *m* und *n*, unterbrochen und die Kontaktfeder nach unten gedrückt wird, wodurch sie das den Heizstrom und das Chromoskop zugleich betätigende, von der Hilfsbatterie B'' betriebene Relais (auf der Abbildung untere Relais) (Fig. 1) einschaltet. Damit der etwa 1 A starke Betriebsstrom des Relais nicht dauernd fliesst, was zu einer Erwärmung und Falschanzeige des Chromoskops Anlass geben könnte, drückt sofort nach der Einschaltung die Feder *f* den Relaisanker wieder nach unten, wodurch der Relaisstrom bei *2* unterbrochen wird, während der Kontakt bei *h* bestehen bleibt. Am Ende der Heizperiode wird durch Umlegen des Kontaktschlüssels *1* der Strom in das obere Relais *P'* geleitet und dadurch der Heizstrom bei *h* unterbrochen. Die Feder drückt den Anker an das obere Relais und darauf erfolgt Unterbrechung bei *1*.

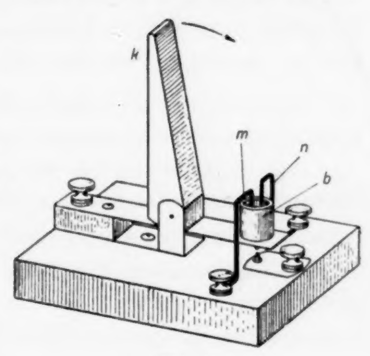


Fig. 2.

Parallel zu *r* und dem Normalwiderstand wurden Hilfswiderstände von solcher Grösse eingeschaltet, dass bei der Messung der Spannung die Kompensatorkontakte in zwei und drei Dekaden verstellt werden müssen. Der Kompensatorstrom von 0·01 A wurde mit Hilfswiderstand und Normalelement kontrolliert.

Als Nullinstrument diente ein DEPRETZ-D'ARSONVAL-Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun mit einem Spulenwiderstand von 6 Ohm, Grenzwiderstand von 5 Ohm, Empfindlichkeit von $2·5 \cdot 10^{-8}$ A und einer halben Schwingungsdauer von 5·8 sec.

Der Fehler der Wasserwertbestimmung ist, wie eine Berechnung ergab, lediglich durch die Bestimmung der Temperaturänderung des Calorimeters bedingt. Diese betrug etwa 1·5°, so dass ein Ablesungsfehler der Temperatur in der Grösse von 0·002° einem Fehler von 0·1 bis 0·2% entspricht. Dieses Ergebnis bestätigte sich an den Daten des Wasserwertes und dem Resultat der Bestimmung der spezifischen Wärme von Kaliumchlorid- und -bromidlösungen.

Bei einem der Calorimeter wurde als Wasserwert gefunden:
10·46, 10·32, 11·18, 10·36, 10·11, 11·40, 10·18, 10·61, 10·84, im Mittel also $10·59 \pm 0·3_5$ cal/Grad, während das ganze System eine Kapazität von etwa 180 cal/Grad hatte. Diese ist somit in der Tat auf 0·2% genau.

Um den absoluten Fehler der Apparatur zu finden, bestimmten wir die spezifische Wärme von Kaliumchlorid in zwei Konzentrationen und fanden

0·9514 bei 100 Mol H_2O gegen 0·9482 (Richards und Rowe[1]),
0·9863 bei 400 Mol H_2O gegen 0·9859 (Richards und Rowe[1]).

Das hierbei verwendete Kaliumchlorid war ein Präparat mit Garantieschein von Schering-Kahlbaum. Für die ersten Versuche wurde dieses in Platinschalen aus Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit $2 \cdot 10^{-6}$ umkristallisiert und erst im Exsiccator, dann bei 220° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Dieses umkristallisierte Salz gab dieselben Zahlen wie das ursprüngliche Fabrikpräparat.

Zur Einführung in das Calorimeter wurde das Salz in einem weiten Glasrohr abgewogen, dessen Ende mit Zigarettenpapier verschlossen war, und dieses in einem Metallrohr einige Stunden in einem Wasserthermostaten gehalten. Zu Beginn der Hauptperiode wurde das Glasrohr mit dem Salz in das dafür im Deckel des Calorimeters vorgesehene Rohr gesteckt und der Korkverschluss mittels eines Glasstabes ausgedrückt[2]).

Bei diesem Verfahren war die Hauptperiode in ein bis zwei Ablesungen, d. h. in 30 oder 60 Sekunden, beendet.

Die verschiedenen Calorimeter ergaben in kcal folgende Werte.

I. Calorimeter *a*; adiabatisch: 300 Mol H_2O bei 20·0°

−4·342, −4·343, −4·345, −4·346, −4·347,
−4·351, −4·353, −4·355, −4·357, −4·358;

im Mittel −4·350 ± 0·12 %, oder bei 20° und 200 Mol H_2O −4·325.

II. Calorimeter *b*; *α*) adiabatisch: 200 Mol H_2O bei 21°

−4·339, −4·341, −4·344, −4·341;

im Mittel −4·341 ± 0·0 %, oder bei 20° und 200 Mol H_2O −4·378.

β) Gewöhnliches Verfahren:

−4·338, −4·340, −4·338, −4·339;

im Mittel −4·339 ± 0·0 %, oder bei 20° und 200 Mol H_2O −4·372.

---

[1]) Th. W. Richards und A. W. Rowe, J. Am. chem. Soc. **43**, 170. 1921.
[2]) Die Einführungsmethode wurde mehrfach geändert; die hier beschriebene gestattet, das Experiment in kürzester Zeit auszuführen.

III. Calorimeter c; mit Deckel, α) adiabatisch: 200 Mol H_2O bei 23°
−4·259, −4·262, −4·258, −4·270, −4·269, −4·266, −4·272;
im Mittel −4·265±0·1%, oder bei 20° −4·376.

β) Gewöhnliches Verfahren:
−4·265, −4·266, −4·278, −4·270, −4·267;
im Mittel −4·269±0·1%, oder bei 20° −4·380.

IV. Calorimeter d; adiabatisch: 200 Mol H_2O bei 23°
−4·261, −4·279, −4·253, −4·256, −4·268, −4·269, −4·266;
im Mittel −4·265±0·15%, oder bei 20° −4·376.

Danach wird Abhängigkeit der beobachteten Lösungswärme von der Art des Calorimeters nur dann gefunden, wenn dieses nicht den Vorschriften der klassischen Calorimetrie entspricht, d. h. wenn das Verhältnis der Höhe zum Durchmesser so gewählt ist, dass die Durchmischung der Lösung nicht genügend intensiv erfolgt, abgesehen davon ergab das adiabatische Verfahren das gleiche Resultat wie das gewöhnliche.

Im Calorimeter c erhielten wir nur dann verschiedene Resultate der beiden Methoden, wenn bei der gewöhnlichen die Dauer der Hauptperiode nicht ganz richtig berechnet war. Beim Arbeiten mit dem Calorimeter c nach der gewöhnlichen Methode bei einer seiner Anfangstemperatur gleichen Manteltemperatur wird in der Nachperiode der Austausch grösser als in der Vorperiode. Die Hauptperiode ist dabei wie immer in $1^1/_2$ Minuten beendet (d. h. $n = 3$), wonach $v_n = 0·0025$ ist; nach $5^1/_2$ Minuten (d. h. bei $n = 11$) aber wird dieser Gang gleich 0·0022. Dieser Unterschied ist so gering, dass in solchen Fällen die Beendigung der Hauptperiode nach $1^1/_2$ Minuten angenommen wird. Zieht man ihn aber in Betracht, so fällt die Lösungswärme verschieden gross aus. Zwei Versuche mit verschiedenen Werten von n ergaben:

n	Experiment I	Experiment II
3	4·287	4·288
11	4·265	4·266

Analoge Versuche mit dem Calorimeter d, das sich von c nur durch das Fehlen des Deckels unterscheidet, ergaben diese Abhängigkeit von n nicht. Demnach verlängert der Temperaturausgleich des Calorimeters c die Hauptperiode sehr merklich; eine solche Verlängerung tritt auch ein, wenn das System schlechte Wärmeleiter, wie Glas, enthält.

Zusammenfassung.

1. In Calorimetern, die den Anforderungen der klassischen Calorimetrie entsprechen, d. h. sorgfältige Durchmischung der Flüssigkeit zulassen und ausschliesslich aus Metallteilen bestehen, die nur ganz wenig aus der Flüssigkeit herausragen, führt die adiabatische Arbeitsweise zum gleichen Resultat wie die gewöhnliche (bei Wärmeaustausch mit der Umgebung).

2. Die Lösungswärme von Kaliumchlorid in 200 Mol H_2O wurde bei 20° zu —4·376 ± 0·1% kcal/15° gefunden.

Wir betrachten es als eine angenehme Pflicht, dem Akademiker A. N. Bach, dem Akademiker h. c. J. A. Kablukow, dem Akademiker Brizke und Prof. S. J. Wolfkowitsch unseren aufrichtigsten Dank für die Unterstützung unserer Arbeit auszusprechen.

Moskau, Universität, Thermisches Laboratorium von Prof. W. Luginin.

Die Lösungs- und Verdünnungswärmen von Kalium- und Ammoniumphosphaten.

Von

K. Chomjakow, S. Jaworowskaja und P. Schirokich.

(Eingegangen am 20. 6. 33.)

Es werden Messungen der Lösungswärmen von KH_2PO_4, NH_4HPO_4 und $(NH_4)_2HPO_4$ mitgeteilt.

Die Serienmessung von Lösungswärmen, wie sie von Wüst und Lange[1]) und von Lange und Mitarbeitern[2]) ausgearbeitet worden ist, bietet bei adiabatischer Arbeitsweise und elektrischer Bestimmung des Wasserwertes keine Schwierigkeiten. Man bestimmt in dieser Weise die intermediären Lösungswärmen sehr bequem, wenn damit aber bis zu hohen Konzentrationen gegangen werden soll, so muss man wegen der durch die immer geringer werdende Lösungsgeschwindigkeit bedingten Zunahme der Versuchsdauer ein adiabatisches Calorimeter verwenden.

Unser adiabatisches Calorimeter, die elektrische Wasserwertbestimmung, die angebrachten Korrekturen, die Schätzung der absoluten Genauigkeit und das Verfahren der Einführung des Salzes in das Calorimeter sind bereits beschrieben worden[3]).

Unsere Salze waren Präparate von de Haën und von Kahlbaum „doppelt gereinigt"; sie wurden zerrieben und im Vakuumexsiccator getrocknet. Es wurden je 12 bis 13 g in 8 bis 12 Portionen, je nach der Löslichkeit, nacheinander gelöst.

Bei der Bestimmung der „gesamten" Lösungswärme wurde ein mit Kork und Abzugrohren verschlossenes weites Probierglas mit gesättigter Salzlösung 30 bis 40 Minuten lang im Wasser des Calorimetermantels bei der Anfangstemperatur gehalten und dann die Lösung mittels Luftüberdruckes in das Calorimeter geblasen.

Zur Bestimmung der „integralen" Lösungswärmen in der Nähe der Sättigungskonzentration wurden wiederholt kleine Wassermengen zu der im Calorimeter befindlichen Lösung in der eben beschriebenen Weise gefügt.

Die Löslichkeiten der Salze wurden aus Bestimmungen der Dichten der Lösungen ermittelt. Wir fanden für a Prozent Salzgehalt:

---

[1]) J. Wüst und E. Lange, Z. physikal. Ch. **116**, 161. 1925. [2]) E. Lange und F. Dürr, Z. physikal. Ch. **121**, 361. 1926. [3]) M. M. Popoff, A. Bundel und W. Choller, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 302. 1930; und M. M. Popoff, K. G. Chomjakoff, N. N. Feodossjeff und P. K. Schirokich, Z. physikal. Ch. (A) **167**, 30. 1933.

Tabelle 1.

$NH_4H_2PO_4$	
a	d_{23}^{23}
8·147	1·0440
9·594	1·0515
10·950	1·0634
13·885	1·0761
16·917	1·0934
20·435	1·1141
27·953	1·1597
gesätt. Lösung	1·1614

$(NH_4)_2HPO_4$	
a	d_{23}^{23}
31·59	1·1938
36·48	1·2219
39·153	1·2375
gesätt. Lösung	1·2486

KH_2PO_4	
a	d_{23}^{23}
19·05	1·2199
19·41	1·2318
gesätt. Lösung	1·2361

Aus diesen Zahlen ergibt sich für die Sättigungskonzentrationen 19·55% für KH_2PO_4, 28·3% für $NH_4H_2PO_4$, 41·1% für $(NH_4)_2HPO_4$, was mit den Ergebnissen von E. JAENECKE[1]) und von MENZEL und GABLER[2]) übereinstimmt.

Bedeuten $p_1, p_2 \cdots p_n$ die bei der Bestimmung der intermediären Lösungswärmen nacheinander zugefügten Salzmengen, so gelten für Beziehungen der intermediären Lösungswärmen (Q_1, Q_2 und Q_n), der integralen (L_c) und der differentialen (Λ_c) Lösungswärmen und der differentialen Verdünnungswärmen (Φ_c) die Gleichungen

$$L_c = \frac{Q_1 p_1 + Q_2 p_2 + \cdots + Q_n p_n}{p_1 + p_2 + \cdots + p_n}, \tag{1}$$

$$\Lambda_c = c\frac{dL}{dc} + L_c, \quad (2) \qquad \Phi_c = -\frac{c^2}{100}\cdot\frac{dL}{dc}, \quad (3)$$

$$\Lambda_c = L_c - \frac{100}{c}\cdot\Phi_c, \quad (4) \qquad \Phi_c = -\frac{c}{100}(\Lambda_c - L_c). \quad (5)$$

Das Experiment gibt Q_n, daraus erhält man L_c nach (1), dessen Konzentrationsabhängigkeit dann mittels einer nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Interpolationsformel ausgedrückt wurde. Danach ergaben sich leicht die anderen Grössen.

1. Lösungs- und Verdünnungswärmen von KH_2PO_4.

Bei der Bestimmung der intermediären Lösungswärme wurden acht Lösungen verwendet. Tabelle 2 enthält die Daten einer Serie von sechs Lösungen, Tabelle 3 die Mittelwerte aller sechs gemessenen Serien.

---

[1]) E. JAENECKE, Z. physikal. Ch. **127**, 71. 1927. [2]) MENZEL und GABLER, Z. anorg. Ch. **177**, 187. 1928.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	
Nr. der Lösung	Einwaage	Abgelesene Temperaturdifferenz	Summe der Korrekturen für Nichtadiabasie und Reibung	Summe der Korrekturen auf dem Thermometer und der Wasserstoffskala	Korrigierte Temperaturdifferenz	Wasserwert des Systems	Wärmeeffekt für die Einwaage	Wärmeeffekt in kcal/Mol
1	13·3304	− 0·8700	− 0·0031	+ 0·0060	− 0·8671	524·16	− 454·499	− 4642
2	12·6140	− 0·7940	− 0·0021	+ 0·0056	− 0·7906	524·40	− 416·172	− 4492
3	13·4881	− 0·8100	− 0·0018	+ 0·0056	− 0·8262	527·76	− 436·035	− 4402
4	13·1941	− 0·7880	− 0·0037	+ 0·0056	− 0·7861	528·97	− 415·823	− 4292
5	14·2270	− 0·8340	− 0·0034	+ 0·0059	− 0·8315	531·52	− 441·959	− 4229
6	13·3940	− 0·7610	− 0·0042	+ 0·0054	− 0·7598	530·82	− 403·317	− 4100

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Lösung	Intermediäre Konzentration Mol Salz / 100 Mol Wasser	Q_n	Endkonzentration Mol Salz / 100 Mol Wasser	L_c	L_c nach Formel (6)	Differenz beobachtet — berechnet
1	0·1759	− 4640	0·3519	− 4640	− 4634	− 6
2	0·5269	− 4508	0·7019	− 4574	− 4574	0
3	0·8776	− 4398	1·0534	− 4515	− 4517	+ 2
4	1·2280	− 4310	1·4026	− 4464	− 4463	− 1
5	1·5786	− 4224	1·7545	− 4416	− 4412	− 4
6	1·9306	− 4163	2·1066	− 4364	− 4363	− 1
7	2·2835	− 4059	2·4604	− 4320	− 4318	− 2
8	2·6389	− 3981	2·8175	− 4277	− 4275	− 2

Zur Interpolation diente die Formel

$$L_c = -4697 + 184{\cdot}3\,c - 12{\cdot}30\,c^2, \qquad (6)$$

wo c Mol Salz/100 Mol Wasser bedeutet.

Zufügung von 449·9 g Wasser zu 58·38 g einer bei 23° gesättigten Lösung ergab −34·7 cal; daraus folgt für die gesamte Lösungswärme − 4227 cal, und für die gesättigte Lösung wird nach Formel (6) $L_{3{\cdot}216} = -4231$ cal. Formel (6) ergibt also richtige Werte für die integrale Lösungswärme über das ganze Konzentrationsgebiet. Tabelle 4 enthält die Resultate der Berechnung nach Formel (6), (2) und (3) für Intervalle von je 0·5 Mol.

Tabelle 4.

Konzentration $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{100 Mol Wasser}}$	L_c	Λ_c	Φ_c
0	−4697	−4697	0·0
0·5	−4608	−4523	− 0·4
1·0	−4525	−4366	− 1·6
1·5	−4448	−4228	− 3·3
2·0	−4378	−4108	− 5·4
2·5	−4313	−4006	− 7·7
3·0	−4255	−3922	−10·0
3·216	−4231	−3892	−10·9

2. Lösungs- und Verdünnungswärmen von $NH_4H_2PO_4$.

Hier wurden die intermediären Lösungswärmen an neun aufeinanderfolgenden Lösungen bestimmt. Die Mittelwerte von vier Serien und die nach Formel (1) berechneten integralen Lösungswärmen L_c stehen in Tabelle 5, deren sechste Kolumne die nach

$$L_c = -3928 + 75{\cdot}17\,c - 13{\cdot}019\,c^2 + 0{\cdot}8245\,c^3 \qquad (7)$$

berechneten Werte von L_c enthält.

Tabelle 5.

1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Lösung	Intermediäre Konzentration $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{100 Mol Wasser}}$	Q_n	Endkonzentration $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{100 Mol Wasser}}$	L_c	L_c nach Formel (7)	Differenz beobachtet — berechnet
1	0·230	− 3895	0·461	− 3895	− 3896	+ 1
2	0·688	− 3852	0·915	− 3874	− 3870	− 4
3	1·155	− 3800	1·395	− 3848	− 3846	− 2
4	1·621	− 3775	1·848	− 3830	− 3829	− 1
5	2·076	− 3755	2·304	− 3815	− 3814	− 1
6	2·534	− 3740	2·764	− 3803	− 3803	+ 0
7	2·991	− 3736	3·219	− 3793	− 3794	+ 1
8	3·446	− 3741	3·672	− 3787	− 3787	0
9	3·844	− 3742	4·126	− 3782	− 3783	+ 1

Die Zufügung von 454·85 g Wasser zu 51·26 g der bei 23° gesättigten Lösung ergab −15·61 cal, auf 1 Mol berechnet −121 cal. Daraus folgt für die gesamte Lösungswärme −3774 cal. Tabelle 6 enthält die Ergebnisse der sukzessiven Verdünnung der gesättigten Lösung mit Wasser und die berechneten integralen Lösungswärmen.

Tabelle 6.

1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Verdünnung	Menge der Lösung im Calorimeter in g	Konzentration der Lösung vor der Verdünnung $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{100 Mol Wasser}}$	Wasserzugabe in g	Endkonzentration der Lösung $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{100 Mol Wasser}}$	Verdünnungswärme kcal	Integrale Lösungswärmen
1	539·50	6·179	36·25	5·650	− 2·15	− 3776
2	531·29	5·65	38·70	5·140	− 2·50	− 3778·5
3	524·13	5·14	41·98	4·650	− 3·93	− 3782·4
4	510·22	4·65	45·45	4·165	− 4·76	− 3787

Nach der Formel (7) berechnet sich die gesamte Lösungswärme auf −3768·3 cal, d. h. diese Formel drückt die Abhängigkeit der integralen Wärmen von der Konzentration bis zur gesättigten Lösung richtig aus.

In Tabelle 7 sind die berechneten Werte der Lösungs- und Verdünnungswärmen nach je 0·5 Mol auf 100 Mol Wasser gegeben.

Tabelle 7.

Konzentration $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{100 Mol Wasser}}$	L_c	Λ_c	Φ_c
1	2	3	4
0	−3928	−3928	
0·5	−3893	−3862	−0·155
1·0	−3865	−3814	−0·51
1·5	−3841	−3779	−0·93
2·0	−3823	−3758	−1·3
2·5	−3809	−3745	−1·60
3·0	−3799	−3740	−1·77
3·5	−3789	−3740	−1·72
4·0	−3783	−3741	−1·68
4·5	−3779	−3742	−1·67
5·0	−3775	−3745	−1·50
5·5	−3773	−3748	−1·38
6·0	−3770	−3750	−1·20
6·179	−3769	−3751	−1·11

3. Lösungs- und Verdünnungswärmen von $(NH_4)_2HPO_4$.

Die Serie der Bestimmungen der intermediären Lösungswärmen enthielt zwölf sukzessive Lösungen. Tabelle 8 gibt die experimentellen Daten, die nach der Formel (1) und nach der im Bereiche der Konzentrationen des Experimentes anwendbaren Formel

$$L_c = -3180 + 425c - 62{\cdot}0\, c^2 + 3{\cdot}39\, c^3 \qquad (8)$$

berechneten integralen Lösungswärmen.

Tabelle 8.

Nr. der Lösung	Zwischenkonzentration $\frac{\text{Mol Salz}}{100\ \text{Mol}\ H_2O}$	Q_n	Endkonzentration $\frac{\text{Mol Salz}}{100\ \text{Mol}\ H_2O}$	L_c nach Formel (1)	L_c nach Formel (7)	Differenz beobachtet — berechnet
1	0·2665	— 2989	+ 0·5330	— 2989	— 2970	— 19
2	0·7970	— 2579	1·0611	— 2785	— 2795	+ 10
3	1·3275	— 2343	1·5940	— 2637	— 2647	+ 10
4	1·8588	— 2188	2·1237	— 2525	— 2525	0
5	2·3882	— 2029	2·6527	— 2426	— 2426	0
6	2·9182	— 1979	3·1838	— 2352	— 2346	— 6
7	3·4496	— 1909	3·7155	— 2288	— 2283	— 5
8	3·9832	— 1866	4·2510	— 2235	— 2233	— 2
9	4·5168	— 1881	4·7827	— 2196	— 2194	— 2
10	5·0516	— 1854	5·3206	— 2161	— 2163	+ 2
11	5·5855	— 1874	5·8504	— 2134	— 2137	+ 3
12	6·1195	— 1871	6·3887	— 2112	— 2112	0

Zur Bestimmung der gesamten Lösungswärme wurden zu 44·32 g bei 23° gesättigter Lösung im Calorimeter 463·54 g Wasser hinzugefügt. Der Wärmeeffekt erwies sich gleich —127·7 cal. Daraus berechnet sich die gesamte Lösungswärme auf —2047 cal.

Die Resultate der sukzessiven Zufügung von Wasser zur gesättigten Lösung sind in Tabelle 9 angeführt.

Tabelle 9.

1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Verdünnung	Menge der Lösung im Calorimeter in g	Konzentration der Lösung vor der Verdünnung $\frac{\text{100 Mol Wasser}}{\text{Mol Salz}}$	Wasserzugabe in g	Endkonzentration der Lösung $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{100 Mol Wasser}}$	Verdünnungswärme kcal	Integrale Lösungswärme
1	588·83	9·52	25·57	8·865	— 5·93	— 2053
2	580·38	8·865	27·46	8·223	— 8·52	— 2061·5
3	572·45	8·520	29·49	7·595	— 12·4	— 2073·9
4	564·74	7·595	30·31	6·938	— 15·95	— 2090
5	556·62	6·938	32·01	6·447	— 19·65	— 2110

Die Veränderungen der integralen Lösungswärmen innerhalb der Konzentrationsgrenzen 6 bis 9·5 Mol auf 100 Mol Wasser werden durch die Interpolationsgleichung

$$L_c = -2648 + 136{\cdot}39\,c - 9{\cdot}284\,c^2 + 0{\cdot}1666\,c^3$$

genau ausgedrückt. Daraus folgt

$$\Lambda_c = -2648 + 272{\cdot}78\,c - 27{\cdot}852\,c^2 + 0{\cdot}6666\,c^3$$

in den gleichen Konzentrationsgrenzen.

Mit Hilfe dieser Beziehungen und der Gleichung (8) wurden die Werte der integralen und differentialen Lösungswärmen für je 0·5 Mol ausgerechnet, die in Tabelle 10 angeführt sind.

Tabelle 10.

Konzentration Mol Salz / 100 Mol Wasser	L_c	Λ_c	Φ_c	Konzentration Mol Salz / 100 Mol Wasser	L_c	Λ_c	Φ_c
0	−3180	−3180	0·0	5·0	−2181	−1855	−16·3
0·5	−2983	−2761	− 1·1	5·5	−2151	−1850	−16·6
1·0	−2814	−2502	− 3·0	6·0	−2127	−1850	−16·6
1·5	−2671	−2280	− 6·2	6·5	−2108	−1869	−15·5
2·0	−2551	−2114	− 8·7	7·0	−2091	−1874	−15·2
2·5	−2452	−2000	−11·3	7·5	−2078	−1888	−14·2
3·0	−2371	−1938	−13·0	8·0	−2066	−1907	−12·7
3·5	−2307	−1905	−14·1	8·5	−2058	−1932	−10·7
4·0	−2255	−1888	−14·7	9·0	−2052	−1963	− 8·0
4·5	−2214	−1865	−15·7	9·52	−2047	−2000	− 4·5

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Lösungs- und Verdünnungswärmen des einbasischen phosphorsauren Kaliums und des ein- und zweibasischen phosphorsauren Ammoniums einschliesslich der ersten, gesamten und letzten Lösungswärme bestimmt.

2. Es wurden die Löslichkeiten der Salze KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$ durch Untersuchung der Abhängigkeit der Dichte der Lösungen von der Konzentration bestimmt.

3. Die integralen Lösungswärmen sind in Abhängigkeit von der Konzentration durch die Interpolationsformeln ausgedrückt.

Wir betrachten es als angenehme Pflicht, den Herren Akademiker A. N. Bach, Akademiker h. c. J. A. Kablukow, Akademiker Brizke und Prof. S. J. Wolfkowitsch unseren aufrichtigen Dank für die Unterstützung unserer Arbeit auszusprechen.

Moskau, Staats-Universität, Thermisches Laboratorium von Prof. W. Luginin.

Bestimmung der spezifischen Wärme wässeriger Lösungen der Phosphorsäure.

Von

M. M. Popoff, S. M. Skuratoff und **N. N. Feodossjeff.**

(Eingegangen am 20. 6. 33.)

Die spezifische Wärme von Phosphorsäurelösungen wurde in bereits beschriebenen Calorimetern[1]) gemessen.

Die nachfolgenden Messungen sind bezogen auf die 15°-Calorie, auf das Wasserstoffthermometer, auf das Weston-Element bei 20° gleich 1·0183 Volt und auf das internationale Ohm. Das elektrothermische Äquivalent ist zu 0·2389 angenommen.

Gemessen wurden Phosphorsäurelösungen von 0 bis 80% Gehalt, die im Calorimeter mit einer dünnen Petroleumschicht bedeckt waren. Die Konzentrationsänderungen der Lösung erfolgte ohne Auseinandernehmen des Apparates. Man berechnete das Volumen Wasser — oder Lösung anderer Konzentration —, welches nach Entnahme eines Teiles der Lösung aus dem Calorimeter wieder zuzusetzen war, wenn dabei das Gesamtvolumen im Calorimeter, die Eintauchtiefe des Thermometers und die Temperatur ungeändert bleiben sollten. Entnahme und Zusatz wurden mittels einer graduierten Säurepipette ausgeführt; entnommene und zugefügte Flüssigkeitsmengen wurden durch Wägung bestimmt. Die Dichte der Lösungen wurde nach den Daten von Knowlton[2]) angenommen.

Die Resultate zeigten, dass die so gefundenen spezifischen Wärmen durch wiederholte Verdünnung im Calorimeter hergestellter Lösungen mit denen übereinstimmten, welche man an fertig eingefüllten Lösungen erhielt, dass also das eben beschriebene Verfahren brauchbar ist.

In der Mitte des 200 cm³ fassenden Calorimetergefässes lief ein Schraubenrührer (mit einer Netzscheibe am unteren Ende). Um bei Entnahme und Zugabe von Flüssigkeit die Petroleumschicht unberührt zu lassen, wurde ein weites Platinrohr in die Flüssigkeit getaucht,

---

[1]) Die auf S. 30 dieses Heftes beschriebenen Calorimeter *a* und *b*. [2]) Vgl. Landolt-Börnstein-Roth, Physikal.-chem. Tabellen.

das an einer Ebonitmuffe befestigt und vom Wärmeaustausch mit der Umgebung isoliert, im Innern von Petroleum frei war. Während des Versuches wurde dieses Rohr durch äusseren Luftüberdruck frei von Flüssigkeit gehalten.

Spezifische Wärmen der Phosphorsäurelösungen und Wärmewert der Apparatur wurden unter gleichen Bedingungen von Temperatur, Petroleummenge und Füllhöhe und mit denselben Apparatteilen bestimmt, wie sie bei den Kontrollmessungen an Kaliumchlorid beschrieben sind[1]).

Die Analyse der Phosphorsäure (von Schering-Kahlbaum) nach Schmitz ergab 90·51 % ± 0·28.

Die Messungen wurden für jede Lösung in drei Temperaturintervallen ausgeführt:

I. 19·0° bis 20·5°,
II. 20·5° bis 22·0°,
III. 22·0° bis 23·5°.

Der Mittelwert von I und III ergab zusammen mit dem Wert von II die gesuchte Grösse. In der folgenden Tabelle stehen die Resultate.

Tabelle 1.

Konzentration der Lösung in Prozenten	Spezifische Wärme	Fehler der Bestimmung in Prozenten	Konzentration der Lösung in Prozenten	Spezifische Wärme	Fehler der Bestimmung in Prozenten
2·50	0·9903	0·02	46·22	0·6607	0·01
3·80	0·9770	0·12	48·16	0·6475	0·16
5·33	0·9669	0·07	49·79	0·6370	0·05
8·81	0·9389	0·02	50·00	0·6350	0·15
10·27	0·9293	0·06	52·19	0·6220	0·04
14·39	0·8958	0·00	53·72	0·6113	0·04
16·23	0·8796	0·17	56·04	0·5972	0·06
19·99	0·8489	0·30	58·06	0·5831	0·05
22·10	0·8300	0·15	60·23	0·5704	0·16
24·56	0·8125	0·00	62·10	0·5603	0·12
25·98	0·8004	0·04	64·14	0·5460	0·07
28·15	0·7856	0·16	66·13	0·5349	0·08
29·96	0·7735	0·06	68·14	0·5242	0·34
32·09	0·7590	0·13	69·97	0·5157	0·05
33·95	0·7432	0·22	69·50	0·5160	0·01
36·26	0·7270	0·04	71·88	0·5046	0·06
38·10	0·7160	0·01	73·71	0·4940	0·12
40·10	0·7024	0·01	75·79	0·4847	0·01
42·08	0·6877	0·01	77·69	0·4786	0·11
44·11	0·6748	0·01	79·54	0·4680	0·20

[1]) Vgl. S. 30 dieses Heftes.

Bei den Lösungen mit 80 % und mehr Säure wurde ein adiabatisches Calorimeter mit OSTWALDschem Rührer ausgeführt, wobei die Tourenzahl durch einen Regulator am Motor konstant gehalten wurde. Dies erlaubte die 1 % der Reaktionswärme betragende Korrektur für Reibungswärme der zähen Lösung zuverlässig zu bestimmen. Die Verdünnung erfolgte hier ausserhalb des Calorimeters. Die Analyse der angewendeten Säure ergab 89·72 % ± 0·12. Die folgende Tabelle gibt in der dritten Kolumne die Resultate an, in der letzten sind die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten wahrscheinlichsten Werte für 21·3° angegeben[1]).

Tabelle 2.

Konzentration in Prozenten	Mittlere Temperatur des Intervalls	Gefunden	Berechnet	Spezifische Wärme bei 21·3°
89·72	19·3	0·4195	0·4184	0·4206 ± 0·40 %
	20·0	0·4178	0·4192	
	20·7	0·4220	0·4200	
	21·4	0·4184	0·4208	
	22·1	0·4201	0·4215	
	22·8	0·4244	0·4223	
88·01	19·4	0·4349	0·4330	0·4359 ± 0·23 %
	20·1	0·4332	0·4341	
	20·8	0·4335	0·4352	
	21·5	0·4356	0·4362	
	22·2	0·4375	0·4373	
	22·9	0·4394	0·4384	
75·98	19·9	0·4386	0·4385	0·4419 ± 0·04 %
	20·7	0·4402	0·4405	
	21·6	0·4428	0·4427	
84·00	19·4	0·4480	0·4493	0·4500 ± 0·27 %
	20·3	0·4513	0·4496	
	21·1	0·4506	0·4499	
	21·9	0·4492	0·4503	
82·00	19·5	0·4577	0·4572	0·4593 ± 0·13 %
	20·3	0·4571	0·4582	
	21·1	0·4598	0·4591	
	21·9	0·4599	0·4600	
80·00	19·2	0·4675	0·4668	0·4686 ± 0·20 %
	19·9	0·4670	0·4674	
	20·6	0·4664	0·4680	
	21·2	0·4697	0·4685	

[1]) Die Temperaturabhängigkeit wurde als linear im Intervall von 3° angenommen.

Die mittleren spezifischen Wärmen wurden nach der Methode von W. LUGININ[1]) berechnet.

Die mittlere spezifische Wärme der Lösungen von 0 bis 60% Säure wurde von 2 zu 2% der Konzentration im gleichen Intervall der Temperatur (zwischen etwa 100° und Zimmertemperatur) bestimmt. Bei den Lösungen zwischen 60 und 90% betrugen die Konzentrationsintervalle je 5%; das Temperaturgebiet lag zwischen dem jeweiligen Siedepunkt der Lösung und Zimmertemperatur.

Für alle Bestimmungen diente das gleiche Calorimeter, bestehend aus Silber von 99·9%, das etwa 150 cm³ fasste und einschliesslich des eingetauchten Thermometerteiles einen Wärmewert von 8·26 cal/Grad hatte.

Als Wärmebad für die Lösungen bis zu 60% Gehalt diente ein Wasserdampfmantel, dessen Temperatur während der Erwärmung konstant blieb (nur selten um 0·02° bis 0·03° variierend) und von Versuch zu Versuch infolge Änderung des Barometerstandes zwischen 97·1° und 98·7° verschieden war.

Die Lösungen mit mehr als 60% Säure wurden in einem mit Chromnickeldraht bewickelten Röhrenofen erwärmt, der mit 110 Volt Gleichstrom geheizt und durch sorgfältige Regulierung des Vorschaltwiderstandes auf 0·1° konstant gehalten werden konnte.

Aus einem Phosphorsäurepräparat von Kahlbaum, dessen Gehalt zu 89·72% ermittelt worden war, wurden Lösungen von 70, 50, 30 und 20% und aus diesen dann die dazwischen gelegenen hergestellt[2]).

Die vier eben erwähnten Konzentrationen wurden mit einem OSTWALDschen Pyknometer auf ihre Dichte untersucht; dabei ergab sich Übereinstimmung mit den Daten von KNOWLTON (loc. cit.), z. B.:

Konzentration	d_4^{25}	d_4^{25} (KNOWLTON)
50%	1·334	1·333
70%	1·521	1·524

Eine Menge der Lösung, die so gross war, dass sie eine Temperaturerhöhung von etwa 2° erwarten liess, wurde in eine dünnwandige Silberampulle (99·9% Feingehalt) gebracht und deren Stopfen mit Zinn verlötet. Die Zuverlässigkeit des Verschlusses erwies sich an Wägungen vor und nach dem Versuche.

---

[1]) W. LUGININ, Z. Instr. **16**, 129. 1896. [2]) Lösungen oberhalb 70% wurden aus der Ausgangslösung bereitet.

Das Gewicht der Ampullen lag in den verschiedenen Versuchen zwischen 8·0987 und $10{\cdot}326_5$ g, das der Lösungen zwischen 2·1104 und 6·0640 g.

Zur Temperaturmessung diente ein Baudin-Thermometer Nr. 13888, das auf 0·001° genau abgelesen werden konnte.

Die Anfangstemperaturen wurden (wie auch bei allen Versuchen mit offenem Calorimeter) in Abhängigkeit von der Zimmertemperatur gewählt und lagen zwischen 17·3° und 22·0°. Der Wärmeaustausch schwankte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 0·0000° und 0·0425°, was, bei einer mittleren Temperaturerhöhung von 2°, 2% entspricht.

Zur Kontrolle bestimmten wir die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 100° und 20°. Es wurde gefunden 1·0043, 1·0077, 1·0042, im Mittel 1·0054±0·15%, in Übereinstimmung mit Lüdin (1·0061) und Regnault (1·0054).

Die Thermometerablesungen wurden korrigiert für a) Kaliberfehler, b) Grunddifferenz, c) inneren Druck, d) Abweichung vom Wasserstoffthermometer, e) herausragenden Faden, f) Trägheit.

Die Wägung wurde auf das Vakuum reduziert.

Das Endresultat ist bezogen auf die spezifische Wärme des Wassers bei der Versuchstemperatur (nach den Daten von Bousfield).

Nicht korrigiert werden konnte für die Kondensationswärme des in der Ampulle während ihrer Erwärmung gebildeten Wasserdampfes, weil dazu in jedem Falle der Dampfdruck und die spezifische Verdampfungswärme bei der Heiztemperatur hätte bekannt sein müssen. Der freie Raum der Ampulle konnte wegen der Gefahr der Verdunstung beim Verlöten nicht kleiner als 3 cm^3 gemacht werden. (Eine Änderung der Ampullenform war aus äusseren Gründen nicht möglich.)

Übrigens wurde bei den Kontrollversuchen mit Wasser die Korrektur ebenfalls nicht angebracht, obwohl sie sich hätte berechnen lassen. Bei einer der Ampullen mit Wasser macht diese Korrektur 0·97 aus, was 0·3% des Wärmeeffektes von 300 cal entspricht. Bei einer Ampulle mit 54% Säure ist sie noch roh berechenbar und beträgt etwa 0·76, d. h. 0·25% des Wärmeeffektes.

Danach dürfte die Berücksichtigung dieses Umstandes unsere Ergebnisse um etwa 0·3% verkleinern.

Die mittleren spezifischen Wärmen der Lösungen von $x = 0\,\%$ bis 60 % Säure lassen sich durch die lineare Formel

$$C = 1{\cdot}0109 - 0{\cdot}00709\,x$$

darstellen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 3.

Konzentration in Prozenten	Spezifische Wärme gefunden	Spezifische Wärme berechnet	Konzentration in Prozenten	Spezifische Wärme gefunden	Spezifische Wärme berechnet
2·00	0·9957	0·9967	32·00	0·7782	0·7840
3·98	0·9763	0·9827	34·00	0·7642	0·7698
6·00	0·9661	0·9684	36·00	0·7561	0·7557
8·00	0·9558	0·9542	38·00	0·7357	0·7415
10·27	0·9366	0·9381	40·00	0·7217	0·7273
11·99	0·9228	0·9259	41·99	0·7090	0·7132
14·01	0·9121	0·9116	44·00	0·6979	0·6989
15·99	0·8957	0·8975	45·97	0·6802	0·6850
18·02	0·8813	0·8831	47·97	0·6647	0·6708
19·99	0·8716	0·8692	50·00	0·6555	0·6564
22·10	0·8574	0·8542	51·97	0·6449	0·6424
24·56	0·8372	0·8368	54·03	0·6308	0·6278
25·98	0·8304	0·8267	55·95	0·6192	0·6142
28·15	0·8145	0·8113	58·02	0·6052	0·5995
29·96	0·8013	0·7985	60·04	0·5936	0·5852

Tabelle 4 enthält das Schlussergebnis.

Tabelle 4.

Konzentration in Prozenten	Temperatur-intervall	Spezifische Wärme Einzelexperimente	Spezifische Wärme Mittlere
64·95	117·0°–19·7°	0·5903	0·5905
	118·0°–19·3°	0·5895	
	118·2°–19·8°	0·5918	
69·98	120·0°–19·5°	0·5676	0·5675
	120·0°–19·6°	0·5674	
75·01	130·0°–20·0°	0·5411	0·5417
	130·0°–19·8°	0·5424	
80·00	139·9°–19·8°	0·5171	0·5176
	140·0°–20·0°	0·5181	
84·97	149·9°–21·0°	0·4935	0·4930
	150·0°–20·9°	0·4925	
89·72	150·0°–21·8°	0·4780	0·4761
	150·0°–21·6°	0·4742	

Zusammenfassung.

1. Es wurde die wahre spezifische Wärme (20·5° bis 22·0°) der wässerigen Phosphorsäurelösungen mit einer Konzentration von 0·0 bis 89·72 % bestimmt.

2. Es wurde die mittlere spezifische Wärme (20° bis 100°) wässeriger Phosphorsäurelösungen mit einer Konzentration von 0·0 bis 60% bestimmt. Die mittlere spezifische Wärme wird durch die Gleichung $C = 1{\cdot}0109 - 0{\cdot}00709\,x$ bestimmt (wo x die Konzentration der Lösung in Prozent ist).

3. Es wurde die mittlere spezifische Wärme ($20° - t_k$, wo t_k eine nahe beim Siedepunkt der gegebenen Lösung liegende Temperatur ist) wässeriger Phosphorsäurelösungen mit einer Konzentration von 60 bis 89·72% bestimmt.

Für ihre Unterstützung unserer Arbeit sprechen wir unseren aufrichtigen Dank dem Akademiker Bach und den Herren Britzke, J. A. Kablukow und S. J. Wolfkowitsch aus.

Moskau, Staats-Universität, Thermisches Laboratorium von Prof. W. Luginin.

Zur Kinetik der Reaktion der Erdalkalimetalle mit Stickstoff und anderen Gasen[1]).

II. Die Kinetik der Reaktion der Erdalkalimetalle mit Stickstoff.

Von

A. v. Antropoff und K. H. Krüger.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 33.)

Es wird festgestellt, dass im Gegensatz zum Calcium, Strontium und Barium gegen Stickstoff niemals Passivität zeigen und auch ein Temperaturoptimum für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht vorhanden ist. Das bald aktive, bals passive Calcium steht somit in der Mitte zwischen dem immer aktiven Strontium und Barium und dem immer nur oberflächlich reagierenden Magnesium und Beryllium.

Das eigentümliche Verhalten des Calciums gegenüber Stickstoff lädt zu einem Vergleich mit dem Verhalten der anderen Erdalkalimetalle gegenüber Stickstoff ein. Besonders ist es von Interesse, festzustellen, ob auch Barium und Strontium Aktivität und Passivität zeigen, ob sie sich auch durch Zusatz von Alkalimetallen aktivieren lassen und ob sie, wie das Calcium, ein Temperaturoptimum für die Reaktionsgeschwindigkeit zeigen. Als Ergänzung zu dem schon bekannten Verhalten des Berylliums, Magnesiums und Calciums[1]) haben wir daher in der vorliegenden Arbeit das Verhalten des Strontiums und Bariums einer gleichen Untersuchung unterzogen.

1. Strontium und Stickstoff.

Strontium vereinigt sich wie Calcium mit Stickstoff unter Bildung des Nitrids Sr_3N_2.

Über die Reaktion macht Moldenhauer[2]) die kurze Angabe, dass die Absorption des Stickstoffes bei 300° beginnt. Bei der Beschreibung der Darstellung von Strontiumnitrid geben Dafert und Miklauz[3]) an, dass die Reaktion bei 380° beginnt und bei Temperaturen zwischen 500° und 600° ein vollständiger Umsatz erfolgt. Guntz und Benoit[4]) geben an, dass es notwendig ist, sehr lange und langsam zu erhitzen, um das Nitrid frei von Metall zu bekommen. Franck und Bodea[5])

---

[1]) A. v. Antropoff und E. Germann, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 209. 1928. Veröffentlichung Nr. I. [2]) W. Moldenhauer, Die Reaktionen des freien Stickstoffes. Gebr. Borntraeger 1920. [3]) Dafert und Miklauz, Monatsh. Ch. **34**, 1653. 1913. [4]) Guntz und Benoit, Ann. Chim. (9) **20**, 15. 1923. [5]) Franck und Bodea, Angew. Ch. **21**, 380. 1931.

sprechen die Vermutung aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit analog dem Calcium bei einem Umwandlungspunkt des Strontiums ein Temperaturoptimum haben müsste.

Wir haben Versuche mit durch Sublimation gereinigtem, silberweissem Strontium faseriger Struktur ausgeführt, das uns in liebenswürdiger Weise von der Osram-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurde. Das Metall enthielt über 99% Strontium.

Bei den Versuchen wurde, ebenso wie früher beim Calcium, die Metallprobe in einem Glasrohr in reinem Stickstoff erwärmt. Gleichzeitig wurden die Temperatur und der Quecksilberstand einer Gasbürette, die mit dem Rohr in Verbindung stand, abgelesen.

Versuche mit reinem Strontium und solche mit oberflächlichen Zusätzen kleiner Mengen von Natrium und Natriumhydroxyd hatten das folgende Ergebnis:

1. Strontium ist stets aktiver als Calcium.

2. Es beginnt bei 300° zu reagieren.

3. Im Gegensatz zu Calcium ist keine Passivität zu beobachten.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt kein Temperaturoptimum, wohl aber ein Minimum in der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 400° und 500°.

5. Die Gegenwart von Natrium oder Natriumhydroxyd ist für die Reaktion nicht erforderlich, wohl aber wirkt sie beschleunigend.

Tabelle 1 zeigt den Verlauf von drei derartigen Versuchen. Bei den Versuchen mit Zusätzen war die Metallmenge etwa halb so gross wie bei den anderen Versuchen, und beim Erreichen von etwa 400° war das Strontium verbraucht. In Fig. 1 ist der Verlauf der Reaktion des reinen Strontiums im Diagramm dargestellt.

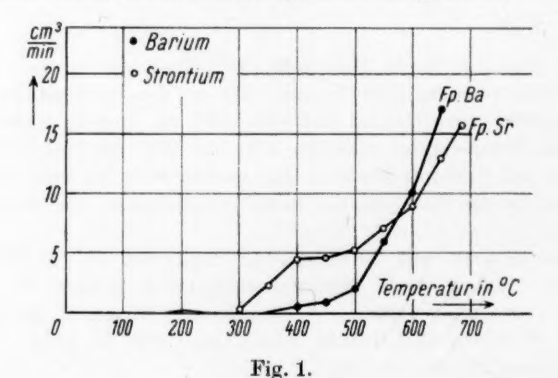


Fig. 1.

Tabelle 1.

Temperatur in Graden	Reine Metallprobe cm³/min	Mit Na aktiviert cm³/min	Mit $NaOH$ aktiviert cm³/min
200	0	0	0
250	0	0	0
300	0·02	1·05	2·31
350	2·30	10·55	14·80
400	4·50	Da die Absorptionsgeschwindigkeit zu hoch wurde, waren Ablesungen nicht mehr möglich.	
450	4·60		
500	5·20		
550	7·00		
600	8·90		
650	12·80		
685	15·70		

2. Barium und Stickstoff.

Barium und Stickstoff geben beim Erhitzen das Nitrid Ba_3N_2.

Moldenhauer[1]) sagt, dass bei 260° eine oberflächliche Reaktion stattfindet und bei 560° eine zweite Reaktion einsetzt, die bis zur vollständigen Nitridbildung verläuft (siehe auch Maquenne[2]) und Dafert und Miklauz[3])). Nach Guntz und Benoit[4]) verläuft die Bildung von Ba_3N_2 nicht so glatt, was die genannten Autoren auf die Bildung einer reaktionshemmenden Nitridhaut oder die Bildung von Subnitrid zurückführen. Durch Destillation von Barium erhaltene Kristallkonglomerate sollen bereits bei 190° reagieren.

Die Versuche wurden wie beim Strontium ausgeführt. Auch das durch Sublimation gereinigte Barium erhielten wir von der Osram-Gesellschaft. Seine Zusammensetzung (nach Angabe der Osram-Gesellschaft) war: 99·5% Barium, 0·1% Strontium, 0·025% Eisen und Aluminium.

Versuche mit reinem und mit Natrium oder Natriumhydroxyd geimpftem Barium ergaben:

1. Barium ist aktiver als Calcium und Strontium.
2. Passivität ist nicht zu beobachten.
3. Das Auftreten einer ersten Reaktion bei tieferer Temperatur (200°) konnte bestätigt werden.
4. Die Hauptreaktion beginnt bei etwa 350° und von da ab steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur ohne ein Maximum aufzuweisen.
5. Natrium und Natriumhydroxyd bewirken keine Steigerung der Aktivität.

---

1) Moldenhauer, loc. cit. 2) Maquenne, C. r. **121**, 1184. 1895. 3) Dafert und Miklauz, Monatsh. Ch. **34**, 1706. 1913. 4) Guntz und Benoit, Ann. Chim. (9) **20**, 17. 1923.

Tabelle 2 zeigt den Verlauf in Zahlen, die Fig. 1 auf S. 50 in einer Kurve. Die kleineren Werte der geimpften Probe beruhen auf der geringeren Menge des Metalls.

Tabelle 2.

Temperatur in Graden	Reine Metallprobe cm³/min	Mit *Na* aktiviert cm³/min	Mit *NaOH* aktiviert cm³/min
200	0·13	0·02	0·01
250	0	0	0
300	0	0	0
350	0·07	0	0
400	0·05	0·10	0·06
450	0·87	0·13	0·13
500	2·00	0·56	0·23
550	6·00	1·04	2·75
600	10·00	—	—
650	17·03	—	—

Zum Vergleich führen wir folgende Daten aus der Literatur über das Verhalten des Berylliums, Magnesiums und Lithiums mit Stickstoff an:

a) Beryllium und Stickstoff: Nach Fichter und Brunner[1]) setzt die Reaktion zwischen Beryllium und Stickstoff bei 900° ein, verläuft bei 1000° bis 1100° mit brauchbarer Geschwindigkeit und wird durch eine Temperatursteigerung bis zu 1300° kaum beschleunigt; der Stickstoff wird nur oberflächlich aufgenommen.

b) Magnesium und Stickstoff: In der Literatur wird vielfach als günstigste Temperatur für die Nitridbildung von Magnesium 800° bis 850° beschrieben, nach Rieber[2]) soll die Reaktion bei 600° beginnen. Ein Reaktionsminimum ist in der Literatur nicht erwähnt.

c) Lithium und Stickstoff: Es ist bekannt, dass sich Lithium leicht mit Stickstoff zu Li_3N verbindet[3]). Die Kinetik dieser Reaktion wurde von Frankenburger[4]) untersucht.

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit der Erdalkalimetalle mit Stickstoff zeigt, dass Beryllium und Magnesium stets passiv sind, d. h. eine Nitridhaut den Fortgang der Reaktion hindert; Strontium und Barium sind stets aktiv, eine Nitridschicht wirkt nie als Schutz-

[1]) Fichter und Brunner, Z. anorg. Ch. **93**, 84. 1915. [2]) Rieber, Diss., T. H. Hannover 1930. [3]) Dafert und Miklauz, Monatsh. Ch. **34**, 985. 1910. Deslandres, C. r. **121**, 886. 1895. Guntz, C. r. **120**, 777. 1895; **121**, 945. 1895.
[4]) Frankenburger, Z. Elektrochem. **32**, 481. 1926.

schicht. Das Calcium steht in der Mitte, indem es je nach Temperatur und Zusätzen bald aktiv, bald passiv sein kann. Das Lithium verhält sich ähnlich wie das Calcium.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Strontium und Barium wurde in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

2. Strontium und Barium sind gegenüber Stickstoff stets bedeutend aktiver als Calcium. Auch bei reinsten Metallen konnten nie Passivitätserscheinungen beobachtet werden, d. h. die Reaktion schreitet durch die ganze Masse der Metalle unter Nitridbildung fort. Die Reaktion beginnt bei Strontium bei 350°, bei Barium bei 200°. Steigende Temperatur bewirkt bei beiden Metallen stets ein Wachsen der Reaktionsgeschwindigkeit.

3. Beryllium und Magnesium sind immer passiv, Strontium und Barium immer aktiv, Calcium aktiv oder passiv rein; Lithium verhält sich ähnlich.

Bonn, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts.

Zur Kinetik der Reaktion der Erdalkalimetalle mit Stickstoff und anderen Gasen.

III. Über die Wirkung des Natriums und anderer Stoffe als „Erreger" der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff.

Von

A. v. Antropoff und K. H. Krüger.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 33.)

Es wird nachgewiesen, 1. dass bei der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff das Natrium nicht katalytisch wirkt, sondern nur die Reaktion als „Erreger" einleitet, und sie danach sogar hemmt, 2. dass die Erregung durch das metallische Natrium selbst hervorgerufen wird, 3. dass auch Natriumhydroxyd und die Oxyde des Natriums, die beim Erhitzen mit Calcium Natrium abscheiden, und schliesslich auch Ammoniumnitrat Erreger sind, und 4. dass beim Erhitzen das Natrium eine Formänderung und die Bildung von Rissen im Calciumnitrid hervorruft.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung bestand darin, festzustellen, ob Natrium selbst oder ein Reaktionsprodukt des Natriums, z. B. Natriumhydroxyd die Aktivierung des Calciums bewirkt und näheren Aufschluss über den Mechanismus der Reaktion zu erhalten.

Von den in früheren Untersuchungen festgestellten Tatsachen[1]) seien hier die für die vorliegende Arbeit wichtigsten zusammengestellt:

1. Beim Erhitzen von Calcium in Stickstoff auf 400° bis 450° zeigen verschiedene Sorten eine sehr verschiedene Aktivität. Während Proben einer Sorte sofort und schnell reagieren, zeigen Stücke anderer Sorten stunden- und tagelang keine Reaktion, bis diese dann plötzlich eintritt.

2. Die einzelnen Stücke, die durch Zerschneiden eines Stückes Calcium mittlerer Aktivität erhalten werden, zeigen bei gemeinsamer Erhitzung in Stickstoff keine mittlere Aktivität, sondern einige Stücke reagieren sofort, während andere überhaupt keinerlei Reaktion zeigen.

3. Als Ursache des verschiedenen Verhaltens erwies sich, dass die Aktivität vom Vorhandensein von mikroskopischen Einschlüssen von Natrium in der Oberflächenschicht eines Calciumstückes abhängt. Die gleiche Wirkung kann man erreichen durch Aufbringen kleinster Mengen von Natrium, Kalium oder Lithium auf die Oberfläche des Calciums.

---

1) A. v. Antropoff und E. Germann, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 209. 1928.

4. Reine Calciumoberflächen reagieren mit Stickstoff ohne Katalysator sehr schnell. Die Reaktion kommt bald praktisch zum Stillstand durch die gebildete, undurchlässige Nitridhaut. Nach längerem Erhitzen setzt die Reaktion aufs neue ein und dauert dann bis zum Verbrauch des Calciums an. Das ist einer Umwandlung des Nitrids in eine poröse Form, wahrscheinlich durch eine Kristallisation zuzuschreiben.

5. Die Wirkung des Natriums besteht darin, diese Umwandlung einzuleiten. Für den Fortgang der Reaktion ist es bedeutungslos, weshalb wir es nicht als Katalysator sondern als „Reaktionserreger" bezeichnet haben.

6. Die kurze Anfangsreaktion erfolgt bei allen Temperaturen über 250°, die Hauptreaktion hat um 450° ein Optimum, darüber sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, wird bei etwa 700° gleich Null, um erst beim Schmelzen des Calciums wieder sehr hoch zu werden.

Verhalten des mit Natrium aktivierten Calciums bei höheren Temperaturen.

Um festzustellen, ob eine Erhöhung der Temperatur auf etwa 700° auch bei dem mit Natrium aktivierten Calcium die Reaktion verhindert, wurde im Reaktionsrohr im Vakuum auf ein blankes Stück Calcium etwas Natrium aufdestilliert. Darauf wurde das Rohr mit reinem Argon gefüllt, auf 700° gebracht und hierauf das Argon durch Stickstoff ersetzt. Nach einer Anfangsreaktion mit der Geschwindigkeit von 0·1 cm^3/min während der ersten 15 Minuten, sank diese während der folgenden Stunde auf 0·02 bis 0·05 cm^3/min. Das entspricht dem Verhalten des nicht aktivierten Calciums, so dass gesagt werden kann, dass bei 700° Natrium unwirksam ist.

Verlauf der Reaktion nach Entfernung des Natriums[1]).

Ein Calciumstab, dessen Stirnfläche mit Natrium aktiviert ist, zeigt anfangs eine schnell zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit, die aber nach einigen Minuten auf ein Drittel des Maximalwertes sinkt. Entfernt man hierauf das Natrium vollständig durch Abdestillieren im Vakuum während einiger Stunden und lässt man hierauf wieder Stickstoff zu, so setzt die Reaktion sofort mit der vorher erreichten Maximalgeschwindigkeit ein, ohne zu sinken, bis das Calcium ver-

[1]) Diese Versuche wurden mit H. Klingebiel durchgeführt. Siehe auch die folgende Mitteilung.

braucht ist. Man ersieht aus diesem Versuch, dass das Natrium, nachdem die Hauptreaktion eingetreten ist, nicht nur für den Fortgang der Reaktion bedeutungslos ist, sondern sogar stört, indem es den Zutritt des Stickstoffes durch die poröse Nitridschicht an die Calciumoberfläche verhindert. Damit ist sicher festgestellt, dass das Natrium nur als „Erreger", nicht aber als Katalysator wirkt. Nähere Angaben über diese Versuche finden sich in der folgenden Arbeit.

Versuche mit anderen Stoffen als Erreger.

Um festzustellen, ob das Natrium selbst oder Verunreinigungen oder Reaktionsprodukte des Natriums, z. B. Natriumhydroxyd, die Aktivierung bewirken und um die Wirkungsweise eines Erregers zu ermitteln, war es wichtig, festzustellen, welche Stoffe ausser dem Natrium in gleicher Weise wirken.

Lithium und Kalium: Schon früher wurde festgestellt, dass diese Alkalimetalle ebenso wirken wie Natrium, wenn man nur beim Lithium durch eine innige Berührung mit dem Calcium dafür sorgt, dass sich zwischen Lithium und Calcium keine Schicht von Lithiumnitrid bildet, ehe die Aktivierung des Calciums durch Lithium erfolgt ist[1]).

Natriumhydroxyd: Käufliches, reinstes Natriumhydroxyd wurde durch Erhitzen in Stickstoff auf 400° von Wasser befreit. Ein Körnchen davon wurde auf die Oberfläche eines inaktiven Calciums gebracht. Durch erneutes Entwässern im Vakuum konnten Spuren von Wasser, die das Hydroxyd beim Aufbringen angezogen hatte, entfernt werden. Dann wurde Stickstoff zugelassen und erwärmt. Bei 410° trat eine Reaktion ein, die um ein Mehrfaches schneller verlief als nach Impfung mit metallischem Natrium. Vorversuche mit denselben Proben hatten gezeigt, dass diese ohne Impfung beim Erwärmen bis 450° ausser der kurzen Anfangsreaktion keine messbare Reaktion gaben. Nichtentwässertes Natriumhydroxyd scheint etwas weniger und unregelmässiger aktivierend zu wirken. Damit ist erwiesen, dass Natriumhydroxyd noch stärker aktivierend wirkt als metallisches Natrium.

Die bisherigen Versuche geben aber keinen Aufschluss darüber, ob die Aktivierung unmittelbar durch Natrium oder Natriumhydroxyd erfolgt, da einerseits das Natrium durch Spuren von Hydroxyd ver-

---

[1]) A. v. Antropoff und E. Germann, loc. cit., S. 232.

unreinigt sein kann und andererseits Natriumhydroxyd bei 325° mit Calcium unter Freimachung von metallischem Natrium reagiert. Zur Entscheidung dieser Frage wurden daher besondere Versuche angestellt.

Versuche mit Calciumspänen ergaben, dass deren Aktivität durch Zugabe von Natriumhydroxyd ausserordentlich erhöht wird. Die Zugabe kann in Form von Pulver oder durch Aufspritzen von Natronlauge und Trocknen im Vakuum erfolgen.

Andere Aktivierungsmittel: Ebenso aktivierend wie Natriumhydroxyd wirkten auch Natriumoxyd (Na_2O) und Natriumperoxyd (Na_2O_2), aber auch Ammoniumnitrat. Bei allen festgestellten Aktivatoren liegt die Reaktionstemperatur über deren Schmelzpunkt. Es ist verständlich, dass Salze, deren Schmelzpunkt über der normalen Reaktionstemperatur liegen, wie z. B. Natriumfluorid und Natriumchlorid, nicht aktivierend wirken. Trotz des flüssigen Zustandes aktiviert Quecksilber aber nicht.

Versuche zur Entscheidung, ob Natrium oder Natriumhydroxyd die Aktivierung bewirkt.

1. Aktivierung durch Destillation von Natrium auf sublimiertes Calcium.

In der auf Fig. 1 abgebildeten Apparatur konnten durch Sublimation im Hochvakuum reine Calciumkristalle gewonnen werden und diese, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, durch Vakuumdestillation mit metallischem Natrium aktiviert werden.

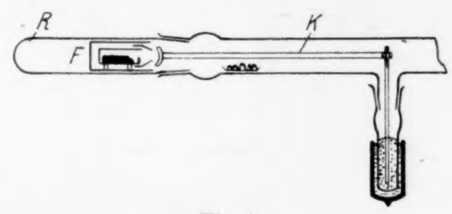


Fig. 1.

R ist das Reaktionsgefäss aus Quarzglas. Dieses wird vor dem Angriff durch Calciumdampf durch ein eisernes Rohr *F* geschützt. In diesem Rohr befindet sich ein kleineres eisernes Rohr mit einer Düse, welches das Calcium enthält. Der rechtwinklig gebogene Kupferstab *K* trägt vor der Düse einen kleinen Teller aus Kupfer und taucht mit dem anderen Ende in ein Rohr mit Quecksilber, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Beim Erhitzen des Calciums im Vakuum auf 800° setzten sich in einigen Stunden am Kupferteller schöne blanke Calciumkristalle ab.

Ohne Aktivator konnte das sublimierte Metall in Stickstoff 2 Tage auf 450° erhitzt werden, ohne dass Reaktion eintrat.

Nach Gewinnung der Calciumkristalle wurden die eisernen Röhren mit Hilfe eines Elektromagnetes nach links fortgeschoben und an deren Stelle ein eisernes Schiffchen mit Natrium magnetisch gebracht. Durch Erhitzen des Schiffchens gelang es leicht, wenig Natrium auf die Calciumkristalle zu bringen. So erscheint wohl jede Verunreinigung durch Oxyde oder Hydroxyd ausgeschlossen zu sein. Nach Einfüllung von Stickstoff trat beim Erwärmen bei 400° eine schnelle, fortlaufende Reaktion ein.

Damit ist erwiesen, dass Natrium allein die Aktivierung bewirken kann.

Den Nachweis zu erbringen, dass Natriumhydroxyd allein die Aktivierung auch bewirken kann, ist kaum möglich, da sich während des Versuches immer Natrium durch Reaktion des Hydroxyds mit Calcium bildet. Die stärkere Aktivierung durch Natriumhydroxyd braucht man nicht diesem zuzuschreiben, sondern sie kann auf der feinverteilten Form des sich ausscheidenden Natriums beruhen. (Über die verschiedenen Reaktionen, die sich beim Erhitzen von verschiedenen Kombinationen von Natrium, Calcium, Natriumhydroxyd und Calciumnitrid abspielen, wird an anderer Stelle berichtet).

2. Mikroskopische Beobachtung der Reaktionen.

Schon früher war durch mikroskopische Beobachtungen festgestellt worden, dass die Reaktion zwischen Stickstoff und aktivem Calcium von Natriumeinschlüssen ausgeht. In den folgenden Ver-

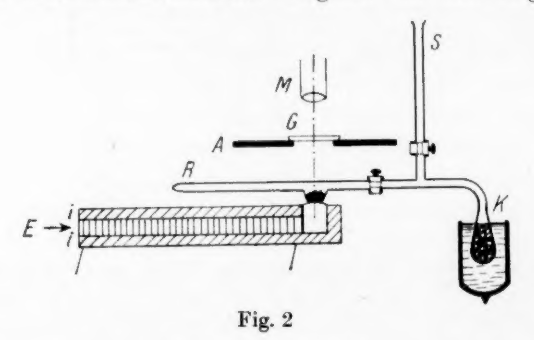


Fig. 2

suchen wurde die aktivierende Wirkung von Natriumhydroxyd und die Einwirkung von Natrium auf Calciumnitrid untersucht.

Dazu wurde ein Glasrohr von 7 mm Durchmesser an einer Stelle nach unten zu einer kleinen Halbkugel aufgeblasen, welche die zu erhitzende Probe aufnahm. Darüber liess man das Glas zu einer

planen Fläche zusammenfallen, durch die die mikroskopische Beobachtung ermöglicht wurde. Ein Glimmerplättchen und ein Luftstrom schützten die Objektivlinse vor Erwärmung. Das Erhitzen geschah durch das kurze, nach oben gebogene glühende Ende eines Eisenstabes, dessen horizontaler Teil durch umgewickelten Chromnickeldraht elektrisch geheizt war (siehe Fig. 2). Der benötigte Stickstoff wurde dem mit aktiver Kohle und Stickstoff gefüllten Gefäss, das mit flüssiger Luft gekühlt war, entnommen, indem die Kühlung fortgenommen wurde.

a) Die Aktivierung mit Natriumhydroxyd: In die Mulde des Reaktionsrohres wurde eine Probe von blankem, inaktivem Calcium gebracht und ein Körnchen Natriumhydroxyd darauf gelegt. Über dem Schmelzpunkt des Hydroxyds zeigte sich einerseits starke Gasentwicklung und andererseits Ausscheidung von kleinen Kugeln von geschmolzenem Natrium. Gleichzeitig erfolgte unter dem Aktivator Braun- und Schwarzfärbung, und die Nitridbildung breitete sich von hier weiter aus. Der Versuch lehrt, dass tatsächlich beim Erhitzen von Calcium mit Natriumhydroxyd Natrium auftritt. Ob die Aktivierung nun durch dieses oder durch das Hydroxyd erfolgt, entzog sich unserer Beobachtung.



Fig. 3.

b) Die Einwirkung von Natrium auf Calciumnitrid: Bringt man durch Destillation etwas Natrium auf die Oberfläche von reinem Calciumnitrid und erhitzt, so kann man durch das Mikroskop beobachten, wie das Natrium vom Nitrid anscheinend aufgesogen wird. Gleichzeitig veränderte sich an diesen Stellen seine Farbe von dunkelbraun in schwarz. Man sieht deutlich, dass Natrium imstande ist, eine Umwandlung des Nitrids zu bewirken.

Noch lehrreicher war folgender Versuch: Inaktives Calcium wurde zunächst in Stickstoff erhitzt, bis die Oberfläche mit einer grau-

schwarzen Schicht von Nitrid überzogen war. Dann wurde Natrium aufdestilliert, das sich in winzigen Kristallen oder Tröpfchen absetzte. Beim nochmaligen Erhitzen in Stickstoff bildeten sich um die Natriumtröpfchen konzentrisch fortschreitende braune und schwarze Ringe von Nitrid mit sich vergrössernden Rissen, wie dies in der Fig. 3 zu sehen ist.

Der Mechanismus der Aktivierung durch Natrium.

Wie schon früher ausgeführt wurde, kann mit grosser Sicherheit angenommen werden, dass die Passivität des Calciums auf der Bildung einer undurchlässigen, amorphen Nitridschicht beruht. (Versuche, die amorphe Struktur röntgenographisch festzustellen, sind uns nicht geglückt, da die Nitridmengen gegenüber dem Calcium prozentual zu gering sind. Entscheiden könnten Versuche mit Elektronenbeugung.) Da das Verhältnis des Molarvolumens des Nitrids zur Summe der Atomvolumina von Calcium und Stickstoff gleich 60·0:101·6 ist[1]), so befindet sich die ohnehin instabile amorphe Phase in gespanntem Zustand und jeder Anstoss zur Kristallisation muss die Bildung von Rissen und Poren hervorrufen. Die Verhältnisse sind die gleichen wie beim Lithium[2]). Wie der zuletzt beschriebene Versuch besonders deutlich zeigt, ist dem Natrium eine solche auslösende Wirkung zuzuschreiben.

Schwerer ist es zu erklären, wodurch die Aktivierung bei höheren Temperaturen nicht eintritt. Hier können wir zunächst zwei Erklärungsversuche geben: Die Erscheinung kann mit der Existenz verschiedener Modifikationen des Calciumnitrids zusammenhängen. Ausser der vermuteten amorphen Form scheint es sicher zwei kristalline Formen zu geben. Das Nitrid, das sich um 400° bildet, ist tiefschwarz. Bei längerem Erhitzen auf Temperaturen, die über 450° liegen, wird es rot. Einen scharfen Umwandlungspunkt konnten wir nicht feststellen, weil die untersuchten Proben innen rot waren, während aussen eine dünne schwarze Haut blieb. Zur Erklärung der Passivität bei höherer Temperatur könnte man annehmen, dass die bei höheren Temperaturen beständige Form schwerer kristallisiert als die andere Form[3]). Es wäre aber auch möglich, dass das Optimum bei 440° durch ein Optimum der Keimbildung, wie bei unterkühlten Flüssigkeiten, bewirkt wird.

---

[1]) RIEBER, Diss., T. H. Hannover 1930. [2]) FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **32**, 481. 1926. [3]) Röntgenographische Untersuchungen über die Modi-

Zusammenfassung.

1. Es wird festgestellt, dass die Passivität des Calciums bei 700° auch durch Natrium nicht aufgehoben wird.

2. Es wird nachgewiesen, dass das Natrium kein Katalysator der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff ist, sondern nur ein „Erreger“, d. h. nachdem die Reaktion durch eine kleine Menge Natrium eingeleitet ist, geht sie noch schneller weiter, wenn das Natrium entfernt wird. Nach der Einleitung der Reaktion wirkt das Natrium nur noch hemmend in der Art eines indifferenten Gases.

3. Als „Erreger“ erwiesen sich ausser den Alkalimetallen noch Natriumhydroxyd, Natriumoxyd, Natriumperoxyd und Ammonnitrat. Die Wirkung der Natriumverbindungen kann auf dem durch das Calcium ausgeschiedenen Natrium beruhen.

4. Versuche mit durch Sublimation im Vakuum zusammengebrachtem Calcium und Natrium zeigen, dass das Natrium selbst aktivierend wirkt.

---

fikationen und deren Umwandlungen werden von M. v. Stackelberg zur Zeit ausgeführt. Während der Abfassung dieser Arbeit erschien Veröffentlichung von Hartmann (Angew. Ch. **45**, 390. 1933), in der über eine α-Form und eine β-Form von Calciumnitrid mit einem Umwandlungspunkt bei 550° berichtet wird. Siehe auch H. H. Franck, Naturw. **21**, 330. 1933.

Bonn, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts.

Zur Kinetik der Reaktion der Erdalkalimetalle mit Stickstoff und anderen Gasen.

IV. Die Kinetik der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff in Gegenwart von Argon.

Von

A. von Antropoff und H. Klingebiel[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 33.)

Nach Beobachtungen, die in der Industrie und von uns gemacht wurden, kommt bei der Reinigung von stickstoffhaltigem Argon mit heissen Calciumspänen die Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff praktisch zum Stillstand, wenn der Stickstoffgehalt auf ungefähr 1% gesunken ist. Die Reinigung von Helium und Neon geht vollständiger vonstatten. Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt, um diese wissenschaftlich und praktisch interessante Erscheinung aufzuklären.

Versuchsanordnung.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit des Stickstoffes mit Calcium in Abhängigkeit von verschiedenem Argongehalt und veränderlicher Dicke der Nitridschicht zu studieren, musste für eine definierte, möglichst konstante, reagierende Oberfläche des Calciums gesorgt werden. Dazu wurden Stäbe aus inaktivem Calcium von 40 bis 50 mm Länge und 5 bis 7 mm Durchmesser abgedreht und an einer Stirnfläche mit einem Körnchen Natrium versehen. Die Reaktion begann dann an diesem Punkt und pflanzte sich mit einer Reaktionsfläche von sphärischer Gestalt durch den ganzen Stab fort. Die reagierende Fläche nimmt zuerst, bis sie den Rand der Stirnfläche erreicht hat, zu, nimmt dann langsam ab und wird praktisch konstant, wenn etwa 10 mm des Stabes in Nitrid verwandelt sind. Um einen seitlichen Angriff ganz auszuschliessen, wurden die Calciumstäbchen noch in ein Glasröhrchen gesteckt und wurde der Zwischenraum mit Blei ausgefüllt. Reiner Stickstoff wurde aus Natriumazid gewonnen[2]), argonhaltiger Stickstoff aus Bombenstickstoff erhalten, der nach H. Kautsky und

[1]) Ausführlichere Mitteilung: H. Klingebiel, Diss., Bonn 1930. [2]) Das Azid explodierte auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen in einem Quarzgefäss sehr oft, wenn es nicht mit Seesand vermischt wurde.

H. THIELE[1]) von Sauerstoff befreit wurde. Nach Bedarf wurde noch Argon zugegeben.

Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte an einer Gasbürette abgelesen werden. Die Zusammensetzung des Gasgemisches konnte für jeden Zeitpunkt aus dem anfänglichen Argongehalt, dem Volumen des Reaktionsrohres und dem während der Reaktion zugeströmtem Argon bestimmt werden. Da das Reaktionsrohr durch eine Kapillare mit der übrigen Apparatur verbunden war, war ein Entweichen des Argons durch Diffusion aus dem Reaktionsrohr praktisch ausgeschlossen. Die Schichtdicke des Nitrids konnte aus der Menge des verbrauchten Stickstoffes berechnet werden.

Resultate.

Den Verlauf eines Versuches (1) mit einem Anfangsgehalt von 0·3 % Argon zeigen Fig. 1, Kurve *A* und die Tabelle 1 auf S. 67.

Man sieht einen steilen Anstieg, dann einen zuerst ebenso steilen Abstieg und dann ein weiteres sehr langsames Sinken.

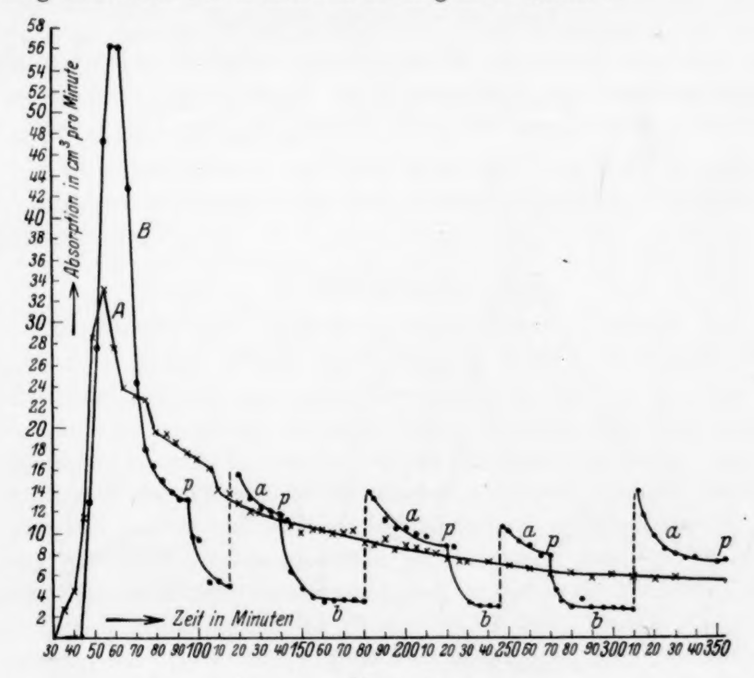


Fig. 1.

[1]) H. KAUTSKY und H. THIELE, Z. anorg. Ch. **152**, 342. 1926.

Der Versuch 2 (Kurve *B*) wurde wieder mit 0·3%igem Argon begonnen. Das Bild ist anfangs qualitativ das gleiche wie in *A*. Nach 95 Minuten wurde soviel reines Argon in die Bürette genommen und mit dem Inhalt des Reaktionsrohres vermischt, dass der Argongehalt auf annähernd 15% stieg. Man sieht einen steilen Abstieg, der sich wieder einem konstanten Wert nähert, der aber jetzt tiefer liegt. Nach 115 Minuten wurde schnell abgepumpt und wieder Stickstoff mit 0·3% Argon eingeführt. Man erhält sofort wieder eine sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit, die sich infolge des schnellen Sinkens nicht genau ermitteln liess. Dieser Versuch wurde noch fünfmal immer mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

Die Versuche zeigen deutlich, dass die Anreicherung von Argon in den Poren der Nitridschicht auch bei einem sehr kleinen Argongehalt des zu reinigenden Stickstoffes eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit auf einen kleinen Bruchteil der Anfangsgeschwindigkeit bewirkt.

Versuche mit reinem Stickstoff.

Falls das Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit, wie oben angenommen, durch die Anreicherung an Argon erfolgt, müsste es in Versuchen mit reinem Stickstoff ausbleiben. Die Fig. 2 zeigt drei

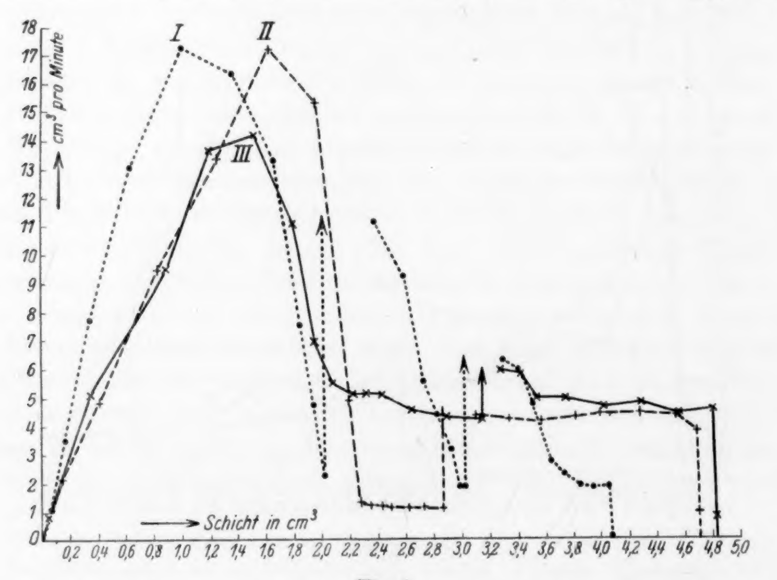


Fig. 2.

Versuche, die mit reinem, aus Natriumazid gewonnenen Stickstoff ausgeführt wurden. Wider Erwarten wurde aber auch das gleiche Bild erhalten: Nach Erreichung eines Maximums ein schnelles Sinken auf einen Bruchteil der Maximalgeschwindigkeit. Die Unstetigkeiten in den Kurven sind durch Abpumpen des Gases und Neueinfüllung bewirkt. Auch hier finden wir ein Verhalten, als wenn ein indifferentes Gas zugegen wäre. Wir vermuteten zuerst, dass es Quecksilberdampf wäre. Fernhaltung des Quecksilbers durch Vorschalten von mit flüssiger Luft gekühlten Gefässen änderte aber nichts am Bilde. Eine zweite Vermutung, dass nämlich das zur Aktivierung zugegebene und während des Versuches verdampfende Natrium die Hemmung bewirkt, fand aber eine Bestätigung. Dazu wurde, nachdem die Reaktion nach dem Maximum auf etwa ein Drittel des Wertes gesunken war, auf Hochvakuum evakuiert und einige Stunden gewartet, bis sich im aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres keine Ringe von Natrium mehr abschieden. Dann wurde wieder Stickstoff zugegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit war jetzt wieder dreimal so gross und behielt diesen Wert fast konstant[1]).

Aus diesem Versuch sieht man

1. dass tatsächlich das Natrium das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt hat,

2. dass das Natrium, nachdem es die Reaktion in Gang gebracht hat, nur noch hemmend wirkt, dass es also nicht Katalysator, sondern „Erreger" ist.

Berechnungen.

Die Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit bestehen aus drei Zweigen: 1. einem steilen, parabolischen Anstieg, 2. einem steilen Sinken und 3. einem sehr langsamen weiteren Sinken.

Der erste Anstieg entspricht dem Wachsen der reagierenden sphärischen Oberfläche. Beginnt dieses Wachsen von einem Punkt im Mittelpunkt der Stirnfläche des Stabes und setzt sich die Reaktion linear mit konstanter Geschwindigkeit fort, so erhalten wir im Einklang mit der Beobachtung einen parabolischen Anstieg. Die Oberfläche und die Reaktionsgeschwindigkeit erreichen ein Maximum, wenn der Radius der reagierenden Sphäre gleich dem Radius des Stabes geworden ist. Auch ohne Argonzusatz muss jetzt beim Fortschreiten der Reaktion mit einer Verkleinerung der Oberfläche die Reaktions-

[1]) Dieser Versuch wurde von K. Weil durchgeführt.

geschwindigkeit sinken. Da die Oberfläche der Halbkugel $2\pi r^2$ ist und die Fläche eines Schnittes des Stabes senkrecht zur Achse gleich πr^2 ist, so musste sich unter sonst konstanten Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit dem Grenzwert $\frac{1}{2}$ der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit nähern. Qualitativ zeigen die Kurven, besonders in den Versuchen ohne Argon, einen derartigen Verlauf. Quantitativ besteht aber keine Übereinstimmung zwischen einer derartigen Berechnung und dem Versuch. Einserseits steigt die Reaktionsgeschwindigkeit aus unbekannten Gründen länger weiter als obiger Überlegung entsprechen würde, und andererseits lagert sich über den angegebenen schematischen Verlauf die Hemmung durch die Anreicherung an indifferentem Gas.

Die Vorgänge sind zu Beginn zu kompliziert, um sie einer Berechnung zu unterwerfen. Einfacher werden aber die Verhältnisse im weiteren Verlauf. Für eine Berechnung nehmen wir an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Calcium und Stickstoff, entsprechend unseren Beobachtungen, sehr gross ist. Es wird sich dann ein stationärer Zustand ausbilden, in welchem an der Grenzfläche von Nitrid und Calcium, die wir annäherungsweise in einigem Abstand von der Stirnfläche als plan annehmen können, die Stickstoffkonzentration = 0% und die Argonkonzentration = 100% ist. An der freien Nitridoberfläche herrscht die gegebene Argonkonzentration. In der Nitridschicht, welche die Rolle einer „Diffusionsschicht" spielt[1]), nehmen wir ein lineares Konzentrationsgefälle an. Die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit wird dann nur durch die Geschwindigkeit bedingt sein, mit der der Stickstoff durch die Nitridschicht an die Oberfläche des Calciums diffundiert.

Diese ist aber proportional der Aussenkonzentration des Stickstoffes $(100-a)\%$, wenn a die Konzentration des Argons ist und umgekehrt proportional der Schichtdicke des Nitrids x. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Kubikzentimeter pro Minute wird also sein

$$\frac{dV}{dt} = K\frac{100-a}{x}, \tag{1}$$

in der K eine Konstante ist, die auch die Diffusionskonstante des Stickstoffes durch eine Argonschicht enthält.

[1]) W. Nernst, Z. physikal. Ch. **47**, 52. 1904. E. Brunner, Z. physikal. Ch. **47**, 56. 1904.

In Tabelle 1 ist die Konstante K nach der Gleichung

$$K = \frac{dV}{dt} \frac{x}{100 - a}$$

berechnet. Das Ergebnis ist befriedigend.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Gesamt-absorption	Absorption pro Minute	Nitridschicht in cm	Argongehalt in Prozent	$K \cdot 10^3$
0	—		—	0·3	
	—		—		
60	48·9	2·3	0·546	0·6	
65	60·8		0·763		
80	93·3	1·9	1·042	0·9	
85	103·0		1·151		
110	144·6	1·3	1·617	1·2	222
115	151·4		1·694		
145	186·6	1·00	2·085	1·5	211
150	191·6		2·141		
195	235·0	0·88	2·626	1·8	229
200	239·4		2·675		
260	283·5	0·61	3·169	2·1	196
280	295·7		3·305		
340	330·0	0·53	3·688	2·4	200
390	351·2	0·48	3·924		
430	370·6	0·444	4·142	2·7	183

Die Gleichung (1) zeigt, dass die stationäre Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Aussenkonzentration des Stickstoffes ist, bei geringen Argonkonzentrationen also sich mit diesen nur wenig ändert. Bei einem Argongehalt von 0·1% wird die stationäre Reaktionsgeschwindigkeit nur um 0·9% grösser sein als bei 1·0%, also dem zehnfachen Gehalt an Argon. Das besagt, dass die geringsten Spuren eines indifferenten Gases die stationäre Reaktionsgeschwindigkeit kaum weniger herabsetzen als beträchtliche Mengen des Gases. Der Hauptunterschied besteht nur darin, dass bei kleinem Gehalt des indifferenten Gases der stationäre Zustand langsamer erreicht wird. Dieses Verhalten ist deutlich an den Zweigen der Kurven B (Fig. 1) zu sehen.

Praktische Folgerungen.

Unsere Versuche und die Berechnung des vorigen Abschnittes erklären, weshalb die Reaktion bei der Reinigung des Argons mit heissem

Calcium bei noch beträchtlichen Mengen an Stickstoff praktisch zum Stillstand kommt. Zunächst sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit auf einen kleinen Bruchteil der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Erreichung des stationären Zustandes. Steigt dann der Argongehalt weiter von z. B. 1 % auf 99 %, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit abermals auf den hundertsten Teil. Begünstigt wird das dadurch, dass die Reaktion in der Regel nur an wenigen Punkten des Calciums einsetzt und dadurch die Nitridschicht eine erhebliche Dicke erhält. Besonders spielt das eine Rolle bei der Anwendung von Calciumspänen. Es ist oft von uns und anderen beobachtet worden, dass diese besonders inaktiv sind. Das scheint uns daran zu liegen, dass nur ein sehr wenig aktives Calcium zu Spänen verarbeitet werden kann. Die Reaktion beginnt dann nur an wenigen Punkten vereinzelter Späne und setzt sich erst von diesen auf die anderen fort.

Sorgt man dafür, dass die Reaktion auf einer möglichst grossen Oberfläche einsetzt, so wird nicht nur die Anfangsgeschwindigkeit entsprechend erhöht, sondern auch die stationäre Reaktionsgeschwindigkeit, da die Nitridschicht dünner bleibt.

Praktisch wird das erreicht durch eine Aktivierung der Calciumoberfläche durch metallisches Natrium oder Natriumhydroxyd. Ersteres kann in Stückchen zwischen die Späne gebracht und dann im Vakuum durch Destillation verteilt werden. Das Natriumhydroxyd kann als Pulver hinzugefügt werden, oder noch besser in wässeriger oder alkoholischer Lösung auf die Calciumspäne vor der Einfüllung aufgespritzt werden. Nach dem Verdampfen des Wassers oder Alkohols im Vakuum bleibt das Natriumhydroxyd zurück.

Wie gross die Wirkung einer solchen Aktivierung ist, zeigte folgender Versuch: Bombenstickstoff mit 0·3 % Argon wurde mit nichtaktiviertem Calcium und mit durch Natrium aktiviertem Calcium behandelt und die Druckabnahme beobachtet. Die Druckabnahme zeigt Tabelle 2. Aus ihr ersieht man z. B., dass die gleiche Druckabnahme von 27 auf 16 mm beim rohen Calcium in 5 Stunden, dagegen mit dem aktivierten Calcium in 3 Minuten erfolgt ist. Eine Probe des Gasgemisches, das mit dem aktiviertem Calcium erhitzt wurde, war nach 1 Stunde spektralrein, während eine gleiche Probe, die mit rohen Calciumspänen behandelt wurde, noch nach 5 Stunden hauptsächlich das Stickstoffspektrum zeigte und ein Fortschritt nicht mehr wahrgenommen werden konnte.

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	Versuch mit rohen Spänen		Versuch mit aktivierten Spänen	
	Druck in mm	Differenz	Druck in mm	Differenz
0	780	—	770	668
1	372	408	102	53
2	246	126	49	11
3	175	71	38	11
4	140	35	27	5
5	113	27	22	4
6	92	21	18	2
7	75	17	16	2
8	64	11	15	1
9	55	9	14	1
10	47	8	13	1
11	40	7	12·5	0·5
12	37	3	12	0·5
15	31	6	11	1
20	29	1	10·5	0·5
30	28	1	10	0·5
40	27	1	10	—
360	16	11	10	—

Zusammenfassung.

1. Es wird die Geschwindigkeit der Reaktion von Calcium mit Stickstoff mit verschiedenem Argongehalt bestimmt.

2. Die an einem Calciumstab, dessen eine Stirnfläche mit einem Körnchen Natrium aktiviert wurde, beobachtete Reaktion verläuft in drei Phasen: 1. schneller Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit durch Vergrösserung der reagierenden Fläche, 2. schnelles Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit durch Anreicherung des Argons in der porösen Nitridschicht, 3. langsames lineares Sinken nach Erreichung eines stationären Zustandes, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch die Diffusion des Stickstoffes durch die poröse teilweise mit Argon gefüllte Nitridschicht bewirkt wird. Das langsame Weitersinken wird jetzt durch die Zunahme der Dicke der Nitridschicht und unter Umständen durch Abnahme der Stickstoffkonzentration im Aussenraum bewirkt.

3. Versuche und Berechnungen zeigen, dass der geringste Gehalt an einem indifferenten Gas die Geschwindigkeit einer topochemischen Reaktion soweit herabdrücken kann, dass sie praktisch zum Stillstand zu kommen scheint.

4. Das ist bei der Verwendung von technischem Calcium zur Reinigung von Edelgasen besonders stark der Fall, da die Reaktion meistens nur an wenigen Punkten einsetzt, dadurch die reagierende Oberfläche klein ist und die Nitridschicht dick wird.

5. Diesem Übelstand ist durch eine weitgehende Aktivierung der Calciumoberfläche abzuhelfen. Calciumspäne, die aus Gründen der Herstellung und Aufbewahrung meist aus sehr inaktivem Calcium hergestellt werden, sind am besten zu aktivieren a) mit Natrium, indem man Natriumkörnchen dazwischen mischt und das Natrium durch Destillation im Vakuum verteilt oder b) noch besser mit Natriumhydroxyd, dass man als Pulver zumischt oder als wässerige oder alkoholische Lösung aufspritzt.

6. Die Reaktionsgeschwindigkeit des mit Argon vermischten Stickstoffes mit den so aktivierten Spänen wurde zu etwa 100 mal grösser festgestellt als mit den unbehandelten Spänen. Auch wurde mit den aktivierten Spänen leicht spektralreines Argon erhalten, was mit den rohen Spänen auch bei sehr langer Behandlung nicht gelang.

Bonn, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts.

Zur Individualität des osmotischen Verhaltens der Alkalihalogenide.

Von

G. Damköhler und J. Weinzierl.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 8. 33.)

Mit der in einer früheren Arbeit[1]) beschriebenen kryoskopischen Methodik werden die molaren Gefrierpunktserniedrigungen von *LiBr*, *NaBr*, *KBr* und *CsBr*[2]) gemessen. Verbessert wurden die Eisbereitung und die Thermosäule. Insbesondere hat es sich als notwendig erwiesen, für genaue interferometrische Konzentrationsbestimmungen von Salzlösungen mit dem Haber-Loeweschen Interferometer letzteres mit einem Thermostaten zu umgeben, um die Eichung des Interferometers und die eigentlichen Messungen bei derselben Temperatur vornehmen zu können.

Nachdem das osmotische Verhalten der Alkalifluoride und -chloride in der Arbeit von G. Karagunis, A. Hawkinson und G. Damköhler[1]) untersucht worden war, wobei der von K. Fajans und A. Holstamm[3]) an Hand von Daten der Dampfdruckerniedrigung festgestellte Parallelismus zwischen der Abstufung der osmotischen Koeffizienten und der der Löslichkeiten weitgehend bestätigt werden konnte[4]), erschien es wünschenswert, in vorliegender Arbeit die Gefrierpunktsmessungen auf die Alkalibromide auszudehnen, um auch für diese Salze Werte zu erhalten, welche mit denen der eben genannten Salze unmittelbar vergleichbar wären[5]). Unter den älteren

---

[1]) G. Karagunis, A. Hawkinson, G. Damköhler, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 433. 1930, nachfolgend als Mitteilung 1 bezeichnet. [2]) Die Ergebnisse sind teilweise in dem Beitrag von K. Fajans in Chemistry at the Centenary (1931) Meeting of the British Association for the Advancement of Science, Cambridge 1932, S. 49ff. mitgeteilt. [3]) K. Fajans, Naturw. **11**, 169. 1923; Trans. Farad. Soc. **23**, 357. 1927. A. Holstamm, Diss., München 1925. [4]) Vgl. K. Fajans, und G. Karagunis, Z. angew. Ch. **43**, 1046. 1930. [5]) Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit, die einen Teil der Dissertation von G. Damköhler (München 1931) bildet und aus äusseren Gründen erst jetzt veröffentlicht werden kann, erfuhren wir durch Herrn Prof. G. Scatchard, dass in seinem Laboratorium (des Massachusetts Institute of Technology) von S. S. Prentiss ebenfalls Messungen an *LiBr*, *NaBr* und *KBr* ausgeführt worden seien. Nach freundlicher Mitteilung werden diese Resultate in der im Druck befindlichen Arbeit von G. Scatchard und S. S. Prentiss mit den unserigen verglichen und die Übereinstimmung als befriedigend gefunden.

Alkalibromidmessungen erstrecken sich nur die an *NaBr* und *KBr*[1]) auf ein genügend grosses Konzentrationsgebiet und besitzen eine den hiesigen Messungen entsprechende Genauigkeit. Doch sind zwischen den Resultaten der verschiedenen Autoren Unterschiede bis zu 1·5% festzustellen. Die Messungen an *LiBr* von W. Biltz besitzen nur orientierenden Charakter, *CsBr* ist bis jetzt überhaupt noch nicht untersucht worden.

Die Arbeitsweise ist hier bis auf einige methodische bzw. apparative Verbesserungen dieselbe geblieben wie in Mitteilung 1.

I. Apparative und methodische Verbesserungen.

1. Eisbereitung.

Das früher angewandte Verfahren, welches zum Ausfrieren, Zerstossen und Auswaschen des Eises mindestens 5 Stunden beanspruchte, wurde durch folgendes schneller arbeitende ersetzt: In frisches, auf 0° abgekühltes, doppelt destilliertes Wasser, das sich in einem Aluminiumtopf befand, wurde unter starkem Umrühren flüssige Luft eingegossen. Man bekommt dadurch, je nach der Rührstärke, Eisstückchen von Erbsengrösse, eventuell etwas grössere. Das so hergestellte Eis wurde ohne weiteres Auswaschen direkt verwendet. Die Befürchtung, dass durch die flüssige Luft das verwandte Wasser verunreinigt werden könnte, erwies sich als unbegründet. Das erhaltene Eiswasser zeigte gegen frisches, doppelt destilliertes Wasser im Interferometer mit der 2-cm-Kammer im ungünstigsten Falle 1 Trommelteil (TT.), im Durchschnitt etwa 0·3 TT., was auf die 8-cm-Kammer umgerechnet im ungünstigsten Fall 4 TT., im Durchschnitt 1·2 TT. bedeutet. Früher erhielt man Eis gleicher Reinheit erst nach gründlichem Auswaschen. Zum Ausfrieren von 1 Liter Wasser wurde etwa 1 Liter flüssige Luft benötigt[2]).

2. Thermosäule.

Bei dem früher verwandten Modell der Thermosäule traten nach einigem Gebrauch Isolationsstörungen auf, die sich trotz sorgfältigstem Nachisolieren mit Celluloidlack nur für kurze Zeit beseitigen liessen. Der Grund war entweder in mangelhaftem Schutz gegen Luftfeuchtigkeit oder in ungenügender Dauerhaftigkeit der Isolation der Löt-

[1]) Die genauen Literaturstellen sind in Abschn. II (verwendete Salze und Messergebnisse) jeweils bei den einzelnen Salzen angegeben. [2]) Der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, die uns die flüssige Luft gütigst zur Verfügung stellte, sei hier bestens gedankt.

stellen gegen das *Pb—Sn*-Amalgam oder in beidem zu suchen. Wir schritten daher zu einer Neukonstruktion (Fig. 1): Die Thermosäule bestand aus zwei Teilthermosäulen *A* und *B* von je 24 Elementen; die zwei Teilthermosäulen konnten wie bei dem früheren Modell hintereinander und gegeneinander geschaltet werden. Die Lötstellen waren in Glaskapillaren *K* gefasst, welche in Quecksilber eintauchten. Die Verlötung geschah mit reinem *Sn* in folgender Weise: Kupfer- und Konstantandraht (der Kupferdraht war emailliert, der Konstantandraht doppelt mit Seide umsponnen) wurden an den Enden sorgfältig mit Sandpapier abgeschmirgelt und in flüssigem *Sn* verzinnt; sodann wurden die vorher einseitig zugeschmolzenen Kapillaren *K* mit einer *Sn*-Seele [1]) beschickt, und die Drähte eingeführt; dann wurde das *Sn* mit einer Mikroflamme zum Schmelzen erhitzt, durch Drehen und Drücken ein inniger Kontakt zwischen den Drähten und dem *Sn* hergestellt und erkalten gelassen. Die Kapillaren *K* wurden nun mit Picein in Bakelitscheiben gegeneinander fixiert: P_1, P_2, P_3, P_4. Die ganze Thermosäule war von einem Glaskörper umgeben. Dieser bestand aus drei Teilen (G_1, G_2, G_3), welche durch die Schliffe S_1 und S_2 aneinander gesetzt werden konnten. Die Schliffe waren mit Picein vergossen. Die Bakelitscheiben P_1 und P_2 waren in G_2 ebenfalls mit Picein befestigt. Dadurch wurden einerseits die Kapillarenbündel auch bei Entfernung von G_1 und G_3 in einer festen Lage gehalten, andererseits wurde eine Luftzirkulation zwischen den Lötstellen der einen Seite und denen der anderen verhindert. Die Ableitung der Drähte geschah durch eine Bakelitscheibe P_5, welche gleichfalls mit Picein vergossen war. Durch P_5 führte weiterhin ein Glasrohr, an welches sich eine Spirale *Sp* anschloss, von wo es weiter zu einem mit

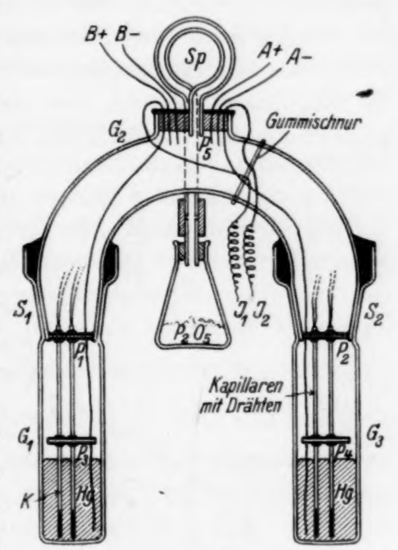


Fig. 1. Thermosäule.

[1]) Die *Sn*-Seelen wurden in der Weise erhalten, dass man flüssiges *Sn* in Glaskapillaren von geringerem Lumen als das der Kapillaren *K* mittels der Wasserstrahlpumpe hochsaugte, erkalten liess und die Kapillaren zertrümmerte.

P_2O_5 gefüllten ERLENMEYER-Kölbchen ging. Diese Trockenvorrichtung wurde deshalb angebracht, weil zu befürchten war, dass der Randschluss von Picein gegen Glas dem Wechsel von Zimmertemperatur (im Sommer bis zu 28°) auf 0° bzw. tiefer nicht völlig standhalten würde. Deshalb wurden auch alle äusseren Piceinverschlüsse von Zeit zu Zeit mit einer Mikroflamme nachgeschmolzen. Wie früher waren auch zwei Kurzschlussdrähte I_1 und I_2 vorhanden, welche direkt in das Quecksilber eintauchten. Die Isolation von I_1 und I_2 gegen die Lötstellen sowie die der beiden Teilthermosäulen gegeneinander betrug mehr als $2 \cdot 10^{10}$ Ohm. Die so hergestellte Thermosäule zeigte unter den Bedingungen der Messung eine Gegenspannung von maximal 0·1‰ der Hintereinanderspannung, oft wesentlich weniger, so dass die Möglichkeit besteht, dass diese geringe Gegenspannung nur von ungleichmässiger Luftrührung herrührte.

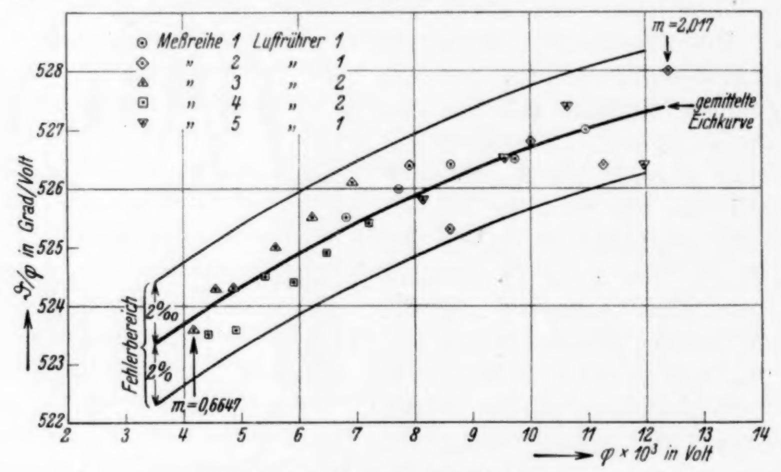


Fig. 2. Eichung der Thermosäule.

Der einzige Nachteil dieser Thermosäulenkonstruktion bestand darin, dass wegen der beweglichen Quecksilberfüllung ein Transport und damit eine Eichung bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt nicht möglich war. Wir eichten daher in der Weise, dass in fünf Messreihen (die Stärke der Rührung wurde durch Verwendung von zwei verschiedenen Rührerpaaren variiert, vgl. Fig. 2) die den Gefrierpunkten von KCl-Lösungen[1]) entsprechenden Thermospannungen φ

[1]) Das KCl war ein Präparat mit Garantieschein von E. de Haën, Seelze. Die Analyse mittels potentiometrischer Präzisionstitration des Halogens nach

gemessen wurden. Die Konzentrationen m (Mol/1000 g H_2O) dieser KCl-Lösungen wurden interferometrisch bestimmt (vgl. Abschn. 3). Unter Zuhilfenahme der von KARAGUNIS und HAWKINSON (Mitt. 1) für KCl-Lösungen ermittelten $\frac{\vartheta}{m}$-Kurve[1]) (ϑ = Gefrierpunktserniedrigung) konnte für die neue Thermosäule folgende Gleichung nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate aufgestellt werden:

$$\vartheta = 520.5\,\varphi + 902\,\varphi^2 - 2.78 \cdot 10^4 \varphi^3. \qquad (1)$$

φ ist in Volt und ϑ in Grad Celsius ausgedrückt. In Fig. 2 sind in grossem Massstab die gemessenen Eichpunkte mit den nach Formel (1) berechneten Werten verglichen (ausgezogene Kurve). Über die Genauigkeit der nach Formel (1) berechneten Absolutwerte siehe nächsten Abschnitt.

3. Konzentrationsbestimmung.

Bei der interferometrischen Konzentrationsbestimmung wurden wir auf eine Fehlerquelle aufmerksam, welche in der früheren Arbeit nicht hinreichend berücksichtigt worden war. Es zeigte sich nämlich, dass eine Lösung von bestimmter Konzentration bei verschiedenen Temperaturen des Interferometers verschiedene Einstellungen der Trommel des Interferometers ergab und zwar nahm mit steigender Temperatur die Zahl der TT. ab, d. h. der massgebliche Faktor $F = \frac{m}{TT}$ (Mitt. 1) nahm zu. Die relative Änderung $\frac{1}{F}\frac{\partial F}{\partial t}$ ergab sich innerhalb der Messfehler über den gesamten Messbereich des Interferometers als konstant. In nachstehender Tabelle ist dieser Einfluss bei den verschiedenen untersuchten Salzen zusammengestellt:

Salz:	KCl	$LiBr$	$NaBr$	KBr	$CsBr$
$\frac{1000}{F}\frac{\partial F}{\partial t}$:	2.3	1.0	2.5	2.3	1.5

Um diesem Temperatureffekt Rechnung zu tragen, waren wir bestrebt, bei möglichst konstanter Temperatur zu messen, wozu das ganze Interferometer mit einem Wasserbad umgeben wurde (Fig. 3). In einem viereckigen Kasten K war eine rohrartige Hülse $Hü$ eingelassen, in welche das Interferometer eingeschoben wurde. $Hü$ besass

E. LANGE und E. SCHWARTZ (Z. Elektrochem. **32**, 240. 1926) ergab für 1 g Lösung nach Einwaage mit dem Molgewicht 74.56 einen Salzgehalt von 0.11501 Millimol, nach zwei Titrationen einen Halogengehalt von 0.11502 und 0.11503 Millimol.

[1]) Die von diesen Autoren benutzte Thermosäule war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht.

in der Mitte einen Aufsatz A, welcher über den Wasserspiegel W hinausragte und zum Einsetzen der Küvette $Kü$ ins Interferometer diente. R ist ein Handrührer für den im Interferometer befindlichen Temperiertrog T. Die Wassertemperatur t_i desselben wurde mit dem Thermometer Th_i, die Temperatur t_a des äusseren Wasserbades mit dem Thermometer Th_a bestimmt. Beide Temperaturen wurden auf etwa 0·5° C gleich gehalten. Ein völliges Konstanthalten von t_i während einer Messung war im allgemeinen nicht möglich, da die Wärmekapazität von T zu gering war, und eine automatische Temperaturregulierung aus räumlichen Gründen nicht angebracht werden konnte. An warmen Tagen stieg deshalb t_i beim jedesmaligen Einbringen der Küvette $Kü$ um 0·1 bis 0·2°. Die Konzentration wurde schliesslich nach folgender Formel berechnet:

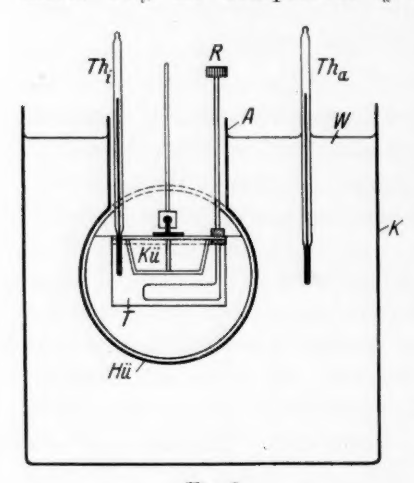


Fig. 3.
Thermostat für das Interferometer.

$$m = F \cdot (TT) \left[1 + (t_i - t_{i\,\mathrm{Eich}}) \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial t} \right]. \tag{2}$$

$t_{i\,\mathrm{Eich}}$ ist die Temperatur im Temperiertrog T, auf welche die Interferometer-Eichkurve (Mitt. 1) bezogen wurde.

Da der genannte Temperatureffekt in der früheren Arbeit nicht genügend berücksichtigt worden war, so sind, falls bei den damaligen KCl-Messungen die Temperatur bei der Eichung des Interferometers nicht die gleiche war wie bei den eigentlichen Konzentrationsbestimmungen, die dortigen Konzentrationsangaben und deshalb auch unsere jetzige Thermosäulen-Eichformel (1) möglicherweise mit gewissen, eventuell systematischen Fehlern behaftet[1]). Deshalb ist in Fig. 6 auch der Kurvenverlauf des KCl angegeben und zwar in dem Konzentrationsgebiet, in welchem die Eichung der Thermosäule geschah, mit

[1]) Die uns hier hauptsächlich interessierende relative Lage der $\frac{\vartheta}{m}$-Kurven für die verschiedenen Salze wird durch diesen eventuellen Fehler nicht beeinflusst. Zur Sicherstellung der Absolutwerte würde die Nachmessung einer der Kurven mit einer geeichten Thermosäule genügen.

den Werten von Karagunis und Hawkinson, während im verdünnten Gebiet diejenigen Werte eingezeichnet sind, die sich aus Messungen mit der neuen Thermosäule unter Benutzung der Gleichung (1) (S. 75) ergaben (vgl. Tabelle 1). Die auf diesem Wege für das verdünnte Gebiet gewonnenen KCl-Werte schliessen sich gut an die früherer Autoren an (vgl. Fig. 4), während die Werte von Karagunis und Hawkinson hier etwas höher liegen.

Tabelle 1[1]).

KCl-Interpolations- und Kontrollwerte (3 Messreihen).

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$
$0{\cdot}0558_6$	$0{\cdot}1945$	$3{\cdot}48$	$0{\cdot}3839$	$1{\cdot}274_9$	$3{\cdot}32_1$
$0{\cdot}0623_4$	$0{\cdot}2169$	$3{\cdot}48_0$	$0{\cdot}4675$	$1{\cdot}543_4$	$3{\cdot}30_1$
$0{\cdot}1107_1$	$0{\cdot}3794$	$3{\cdot}42_8$	$0{\cdot}947_4$	$3{\cdot}089$	$3{\cdot}26_1$
$0{\cdot}1118_0$	$0{\cdot}383_1$	$3{\cdot}42_7$	$1{\cdot}148_2$	$3{\cdot}732$	$3{\cdot}25_1$
$0{\cdot}1221_1$	$0{\cdot}417_8$	$3{\cdot}42_1$	$1{\cdot}395$	$4{\cdot}528$	$3{\cdot}24_6$
$0{\cdot}1724$	$0{\cdot}583_4$	$3{\cdot}38_4$	$1{\cdot}675$	$5{\cdot}433$	$3{\cdot}24_3$
$0{\cdot}2634$	$0{\cdot}882_9$	$3{\cdot}35_2$	$1{\cdot}934$	$6{\cdot}277$	$3{\cdot}24_5$
$0{\cdot}2845$	$0{\cdot}951_4$	$3{\cdot}34_4$	$2{\cdot}286$	$7{\cdot}436$	$3{\cdot}25_3$
$0{\cdot}3139$	$1{\cdot}047_7$	$3{\cdot}33_8$			

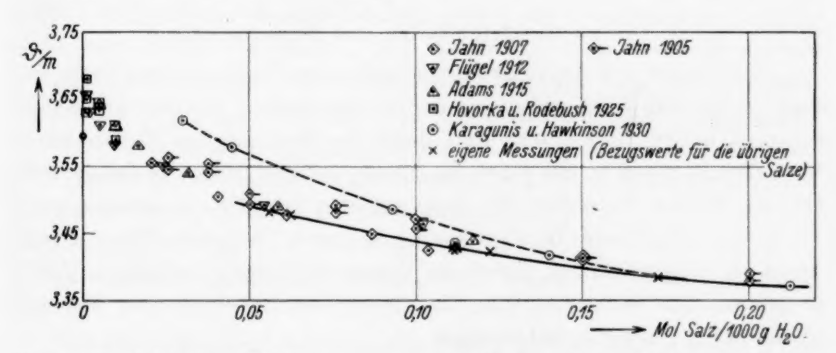


Fig. 4. Vergleich der KCl-Messungen verschiedener Autoren bei kleinen Konzentrationen.

4. Fehlergrenze.

Da bei der Diskussion der Fehler in Mitt. 1 der Temperatureffekt bei der interferometrischen Konzentrationsbestimmung nicht berücksichtigt worden war, so ist die für die damaligen Messungen angegebene Fehlergrenze möglicherweise etwas zu niedrig gezogen, während sie

[1]) Bezüglich der Bedeutung der Symbole in dieser Tabelle, sowie im folgenden, vgl. S. 75.

auf unsere neuen Messungen ohne weiteres anwendbar ist. Es ergibt sich:

m	0·01	0·04	0·1	grösser als 0·1
Fehler von $\frac{\vartheta}{m}$ in $^0/_{00}$	10—20	5	3	2

Vergleicht man die Figuren dieser Arbeit mit denen der Mitt. 1, so ist unverkennbar, dass die Streuung der Punkte wesentlich geringer geworden ist.

Es sei erwähnt, dass für jedes Salz mehrere unabhängige Messreihen ausgeführt wurden, deren Konzentrationsgebiete sich teilweise überdeckten, und zwar wurde bei einer Messreihe im verdünntesten Gebiet von reinem Eis—Wasser-Gemisch, im konzentrierten Gebiet von der jeweilig konzentriertesten Lösung ausgegangen[1]). Die Messpunkte für $m < 0·04$ sind in den Tabellen eingeklammert und in Fig. 5 weggelassen worden, da die auf Grund obiger Fehlerabschätzung verständliche Streuung der Messpunkte in diesem Konzentrationsgebiet individuelle Unterschiede des osmotischen Verhaltens nicht mit Sicherheit feststellen lässt.

II. Die verwendeten Salze und Messergebnisse.

Wir haben auf die Charakterisierung der Reinheit der Präparate einen grösseren Wert gelegt als es im allgemeinen bei den kryoskopischen Arbeiten üblich war und dabei in den meisten Fällen kleine Verunreinigungen in der Grössenordnung einiger Promille festgestellt. Da eine weitere Reinigung der Salze meist sehr mühsam gewesen wäre, wurde nur dann auf die Gewinnung reinerer Präparate Wert gelegt, wenn die abgeschätzten, durch die Verunreinigungen bedingten Fehler in der molaren Gefrierpunktserniedrigung die Streufehler der Methode (2 bis $3^0/_{00}$) merklich überstiegen.

Bei der Angabe der Analysen werden folgende Abkürzungen benutzt:

M.G. = Molgewicht der reinen Salze (Atomgewichte 1930).

N_g = Millimole Salz pro 1 g Lösung nach der Einwaage mit dem theoretischen M.G. berechnet.

N_t = Millimole Halogen pro 1 g Lösung nach der potentiometrischen Titration.

[1]) Näheres über die Zugehörigkeit der einzelnen Messpunkte zu den verschiedenen Messreihen und Präparaten kann der im Institut in Maschinenschrift zugänglichen Dissertation von G. Damköhler (München 1931) entnommen werden.

Lithiumbromid[1] (M.G. 86·856). Beim Auflösen von Li_2CO_3 (E. Merck purissimum) in HBr (E. Merck z. Analyse) im Unterschuss blieben ein Teil des Li_2CO_3 sowie die Erdalkalien und Schwermetalle ungelöst. Nach dem Abfiltrieren wurde durch Zugabe von HBr das Filtrat ganz schwach angesäuert, eingedampft und das ausgeschiedene $LiBr$ mehrmals umkristallisiert. Der endgültige Säuregehalt des $LiBr$ wurde durch Titration einer bestimmten Menge Salz mit $NaOH$ und Phenolphtalein zu weniger als 0·1 Molpromille festgestellt. Das verwandte Li_2CO_3 war vorher spektrographisch geprüft worden (Vergleichsproben unter Zusatz von Na_2CO_3 und K_2CO_3) und ergab: Na etwa 1 bis 5 Molpromille, $K < 0·1$ Molpromille. Zur genaueren Reinheitsprüfung wurde in einer Lösung des $LiBr$ einerseits der Halogengehalt durch potentiometrische Titration, andererseits die Menge des Salzes durch Eindampfen bestimmt. Da beim Eindampfen einer $LiBr$-Lösung stets mit Hydrolyse zu rechnen ist, wurde nach einem Vorschlag von W. Geffcken folgendermassen vorgegangen: In einem Eindampfkölbchen wurde Na_2CO_3 bei etwa 300° C im Vakuum gewichtskonstant gemacht, dann die $LiBr$-Lösung aus einer Wägebürette zugegeben und eingedampft, wobei ein Gemisch von Li_2CO_3, $NaBr$ und Na_2CO_3 entsteht. Zur Kontrolle, dass keine Hydrolyse stattfand, wurde zwischen Eindampfkölbchen und Pumpe eine Waschflasche mit $AgNO_3$-Lösung geschaltet. Nachdem alles eingedampft war, wurde zeitweise CO_2 durchgeleitet und dann wiederum bei 300° C im Vakuum getrocknet. Die Gewichtsdifferenz ergab das in der eingewogenen Menge Lösung enthaltene $LiBr$.

Die Analyse ergab $N_g = 0·88284$ und 0·88307.

Die potentiometrische Titration[2]) lieferte $N_t = 0·88400$ und 0·88399.

Der Halogengehalt ist also um 1·2‰ grösser als dem M.G. des reinen $LiBr$ entsprechen würde. Daraus ergibt sich als M.G. des vorliegenden Salzes 86·752. Da die spektrographisch ermittelte Verunreinigung von 3 Molpromille $NaBr$ allein das M.G. 86·904 erwarten liesse, muss noch ein leichteres verunreinigendes Element zugegen sein, als welches nur Chlor in Frage kommt. Der Differenz von 0·152 ∼ 1·7‰ im M.G. entspricht ein Gehalt von 3·4 Molpromille $LiCl$. Da die molare Gefrierpunktserniedrigung sowohl des $NaBr$ als auch des $LiCl$

[1]) Messungen anderer Autoren: W. Biltz, Z. physikal. Ch. **40**, 185. 1902. G. Scatchard und S. S. Prentiss, siehe S. 71, Fussnote 5. [2]) E. Lange und E. Schwartz, loc. cit.

kleiner ist als die des *LiBr* und der Eichung des Interferometers die titrimetrische Konzentrationsbestimmung zugrunde gelegt wurde, so sind die gemessenen $\frac{\vartheta}{m}$-Werte kleiner als die von reinem *LiBr*. Es ergibt sich z. B. für $m = 2$ mit den $\frac{\vartheta}{m}$-Werten *LiBr* 4·54, *LiCl* 4·30, *NaBr* 3·62 für 3 Molpromille *NaBr* ein Fehler von 0·6 ‰, für 3·4 Molpromille *LiCl* ein Fehler von 0·2 ‰, insgesamt also 0·8 ‰, was innerhalb der Messfehler liegt. Der Fehler nimmt mit sinkender Konzentration der Lösungen noch ab. Die Messergebnisse sind in Tabelle 2 sowie in Fig. 5 enthalten.

Tabelle 2. *LiBr* (6 Messreihen).

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$
(0·0134)	0·0492	3·6$_7$	0·2775	0·990$_3$	3·56$_9$
(0·0190)	0·0691	3·6$_3$	0·3270	1·173$_7$	3·59$_0$
(0·0235)	0·0846	3·6$_0$	0·3722	1·342$_2$	3·60$_6$
(0·0261)	0·0947	3·62	0·4140	1·501$_3$	3·62$_6$
(0·0367$_4$)	0·1316	3·58	0·4935	1·808$_0$	3·66$_3$
0·0469$_8$	0·1662	3·54	0·5598	2·072	3·70$_0$
0·0606$_0$	0·2139	3·52$_9$	0·6158	2·296	3·72$_8$
0·0726$_8$	0·2563	3·52$_7$	0·702$_4$	2·652	3·77$_5$
0·0947$_0$	0·3340	3·52$_7$	0·800$_5$	3·066	3·83$_0$
0·1011$_4$	0·3567	3·52$_7$	0·915$_8$	3·568	3·89$_6$
0·1093$_1$	0·3846	3·51$_9$	1·0446	4·146	3·96$_9$
0·1246	0·4390	3·52$_5$	1·1176	4·484	4·01$_3$
0·1472	0·519$_0$	3·52$_6$	1·202$_9$	4·886	4·06$_2$
0·1685	0·594$_9$	3·53$_1$	1·375	5·723	4·16$_3$
0·1967	0·696$_1$	3·53$_9$	1·532	6·537	4·26$_5$
0·2177	0·772$_2$	3·54$_8$	1·702	7·431	4·36$_5$
0·2672	0·952$_8$	3·56$_6$	2·000	9·092	4·54$_6$

Natriumbromid[1]) (M.G. 102·92). Es wurden drei Präparate benutzt. Präparat 1, ein mehrmals umkristallisiertes purissimum-Präparat von E. Merck, wurde bei der Analyse als ausreichend rein befunden. Nach Verbrauch von Präparat 1 wurde ein von derselben Fabrik stammendes zweites Präparat (ebenfalls vorher mehrmals umkristallisiert) ohne vorherige Analyse zur Messung verwendet. Leider ergab eine nachträgliche Analyse einen merklichen *Cl*-Gehalt, so dass eine Nachprüfung der Ergebnisse mit einem dritten selbsthergestellten Präparat angebracht erschien.

Die spektrographische Reinheitsprüfung ergab für die Präparate 1 und 2 einen *K*-Gehalt von etwa 0·1 Molpromille.

---

[1]) Messungen anderer Autoren: H. Jahn, Z. physikal. Ch. **50**, 129. 1905. A. C. D. Rivett, Z. physikal. Ch. **80**, 537. 1912. G. Scatchard und S. S. Prentiss, loc. cit.

Bei der potentiometrischen Titration ergab

Präparat 1: $N_g = 0{\cdot}45607$, $N_t = 0{\cdot}45640$.

Präparat 2: $N_g = 0{\cdot}15243$, $N_t = 0{\cdot}15302$ und $0{\cdot}15304$.

Der Halogengehalt war also bei Präparat 1 um 0·7 Molpromille, bei Präparat 2 um 3·9 Molpromille zu hoch, was unter der Annahme, dass *NaCl* die Verunreinigung sei, einen Chlorgehalt von 1·7 Molpromille bzw. 9 Molpromille ergibt. In der Tat konnte bei Präparat 2 nach der Methode der fraktionierten Fällung[1]) 5 bis 7·5 Molpromille *Cl* festgestellt werden. Dass nicht die gesamte erwartete Menge von 9 Molpromille gefunden wurde, kann darauf beruhen, dass ein Teil des *Cl* schon vorher von dem *AgBr* durch Adsorption oder Einschluss mitgerissen wurde.

Präparat 3 wurde gewonnen durch Umsatz von *Na*-Oxalat (E. de Haën, mit Garantieschein) mit *Cl*-freiem Brom[2]). Letzteres war aus käuflichem Brom durch mehrstündiges Kochen am Rückfluss in Gegenwart von gesättigter *KBr*-Lösung und festem *KBr* und nachfolgender Rektifikation erhalten worden. Das *NaBr* wurde zweimal umkristallisiert, eine Probe bei 250° bis 300° C getrocknet und auf Reinheit potentiometrisch geprüft:

$$N_g = 0{\cdot}19588,\quad N_t = 0{\cdot}19588 \text{ und } 0{\cdot}19591,$$

d. h. Übereinstimmung innerhalb der Titrationsgenauigkeit von 0·2‰. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 3, sowie in der Fig. 5 dargestellt.

Tabelle 3. *NaBr*[3]) (5 Messreihen).

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$
○ $(0{\cdot}0075_8)$	$0{\cdot}0275$	$3{\cdot}6_2$	$0{\cdot}673_3$	$2{\cdot}313$	$3{\cdot}43_5$
+ $(0{\cdot}0227)$	$0{\cdot}0816$	$3{\cdot}6_0$	+ $0{\cdot}695_6$	$2{\cdot}396$	$3{\cdot}44_5$
○ $(0{\cdot}0324$	$0{\cdot}1162$	$3{\cdot}58$	$0{\cdot}867_0$	$2{\cdot}993$	$3{\cdot}45_2$
+ $0{\cdot}0588_4$	$0{\cdot}2074$	$3{\cdot}52$	+ $0{\cdot}873_3$	$3{\cdot}019$	$3{\cdot}45_6$
+ $0{\cdot}0809_7$	$0{\cdot}2825$	$3{\cdot}48_9$	○ $0{\cdot}901_4$	$3{\cdot}181$	$3{\cdot}46_2$
○ $0{\cdot}0947_6$	$0{\cdot}3293$	$3{\cdot}47_5$	+ $0{\cdot}978_0$	$3{\cdot}398$	$3{\cdot}47_4$
+ $0{\cdot}1562$	$0{\cdot}540_1$	$3{\cdot}45_8$	$1{\cdot}0248$	$3{\cdot}567$	$3{\cdot}48_1$
+ $0{\cdot}1923$	$0{\cdot}662_7$	$3{\cdot}44_7$	○ $1{\cdot}119_9$	$3{\cdot}910$	$3{\cdot}49_2$
+ $0{\cdot}2331$	$0{\cdot}802_2$	$3{\cdot}44_2$	$1{\cdot}138_9$	$3{\cdot}970$	$3{\cdot}48_6$
+ $0{\cdot}4051$	$1{\cdot}390_3$	$3{\cdot}43_2$	○ $1{\cdot}211_4$	$4{\cdot}244$	$3{\cdot}50_3$
$0{\cdot}4887$	$1{\cdot}677_5$	$3{\cdot}43_3$	○ $1{\cdot}336$	$4{\cdot}699$	$3{\cdot}51_9$
$0{\cdot}5326$	$1{\cdot}823_8$	$3{\cdot}42_4$	○ $1{\cdot}464$	$5{\cdot}169$	$3{\cdot}53_2$
+ $0{\cdot}6050$	$2{\cdot}080_7$	$3{\cdot}43_9$	$1{\cdot}466$	$5{\cdot}178$	$3{\cdot}53_2$

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie **1**, 302. Leipzig-Wien 1923. Das ausgeschiedene Halogensilber wurde jeweils durch Erhitzen koaguliert und dann abfiltriert. [2]) Vorschrift von Th. W. Richards und G. Jones, J. Am. chem. Soc. **31**, 168. 1909. [3]) Präparat 1 ○, Präparat 2 +, Präparat 3 ohne Zeichen.

Innerhalb der Messgenauigkeit der Methode ist kein Unterschied zwischen den drei Präparaten zu bemerken, was bei dem geringen Unterschied der molaren Gefrierpunktserniedrigungen von *NaBr* und *NaCl* (für $m = 1{\cdot}5$ ist $\frac{\vartheta}{m}$ für $NaBr = 3{\cdot}54$, für $NaCl = 3{\cdot}39$) verständlich ist.

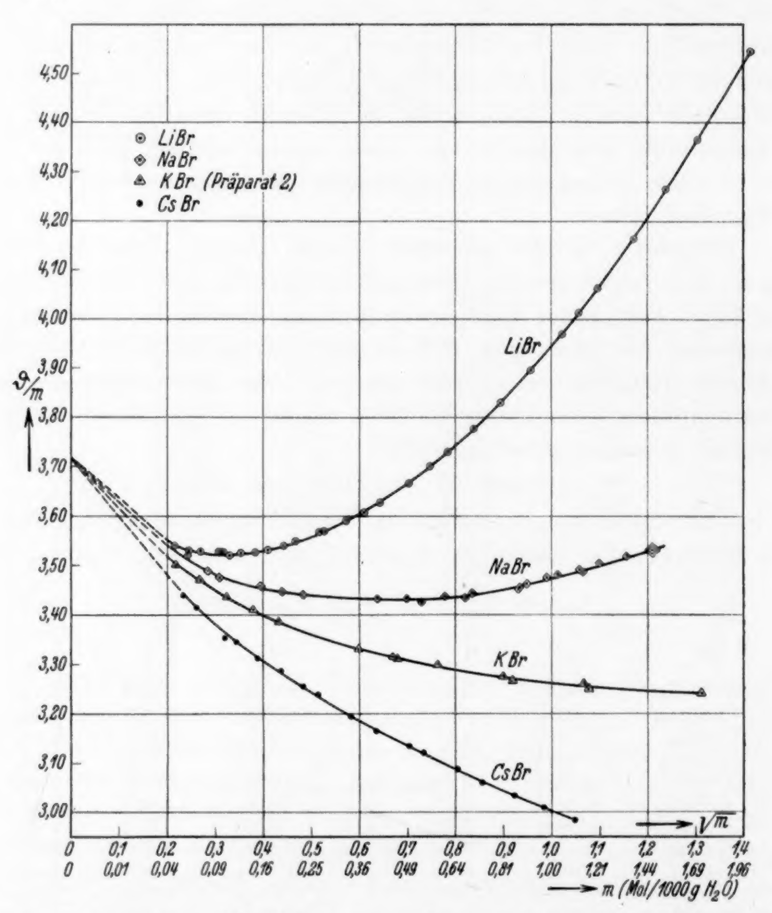


Fig. 5. Konzentrationsabhängigkeit der molaren Gefrierpunktserniedrigung der Alkalibromide.

Kaliumbromid[1]) (M.G. 119·02). Präparat 1, ein Garantiescheinpräparat von E. de Haën (gegen Ende Februar 1931 bezogen) wurde

[1]) Messungen anderer Autoren: W. Biltz, Z. physikal. Ch. **40**, 185. 1902. H. Jahn, Z. physikal. Ch. **50**, 129. 1905. A. C. D. Rivett, Z. physikal. Ch. **80**, 537.

zunächst ohne weitere Analyse zur Messung verwendet. Bei einer gelegentlichen Nachprüfung einer älteren *Ag*-Standard-Lösung mit diesem Präparat ergab sich jedoch eine Diskrepanz, so dass eine Analyse des *KBr* angebracht erschien. Von dem bei 250° bis 300° C getrockneten Salz wurden durch Einwägen zwei Lösungen (1 und 2) hergestellt. Diese wurden mit zwei neuen *Ag*-Lösungen (I und II), welche durch Auflösen von abgewogenen Mengen Feinsilber (Gold- und Silber-Scheideanstalt) in reinster HNO_3 hergestellt waren, potentiometrisch titriert. Die Ergebnisse in Millimol/1 g Lösung sind nachstehend zusammengestellt:

KBr-Lösung	N_g	N_t	Verwendete *Ag*-Lösung	Differenz in ‰
1	0·11971	0·12019	I	4·0
		0·12020	I	4·1
		0·12017	II	3·9
2	0·12334	0·12382	II	3·9

Die Analysen stimmen innerhalb der Titrationsgenauigkeit überein und zeigen einen Halogengehalt, der um etwa 4‰ grösser ist als der nach der Einwaage zu erwartende. Da die Abwesenheit von *Cl* garantiert war, nicht jedoch die von *Na*, versuchten wir letzteres spektrographisch nachzuweisen. Es wurde das Bogenspektrum aufgenommen unter Verwendung von *Cu*-Elektroden, welche angebohrt und mit Salz gefüllt waren. Aus den Aufnahmen, die einerseits mit dem unveränderten *KBr*-Präparat, andererseits unter Zusatz von 1 und 2 Molproz. *NaBr* gemacht wurden, konnte auf ein Gehalt von etwa 1 Molproz. *Na* geschlossen werden. Wären die 4‰ Abweichung, die bei der potentiometrischen Titration gefunden wurden, nur auf einen *Na*-Gehalt zurückzuführen, so müsste dieser etwa 3 Molproz. betragen. Es scheint also das Präparat 1 noch anderweitig verunreinigt gewesen zu sein. Bei den Messungen mit Präparat 1 wurde der Interferometereichung der durch Titration gefundene Halogengehalt zugrunde gelegt.

Präparat 2 wurde für uns von der Firma J. D. Riedel-E. de Haën, Seelze, mit besonderer Sorgfalt hergestellt. Die Analyse ergab:

$$N_g = 0{\cdot}10660,\quad N_t = 0{\cdot}10655 \text{ und } 0{\cdot}10654,$$

also bei der Titration nur 0·5 Molpromille Halogen zu wenig. Der Interferometereichung wurde der durch Einwaage festgestellte Salzgehalt zugrunde gelegt. Der durch die Verunreinigung dieses Prä-

1912. W. H. Rodebush, J. Am. chem. Soc. **40**, 1204. 1918. K. Jablczynski und A. Balczewski, Roczn. Ch. **1932**, 880. G. Scatchard und S. S. Prentiss, loc. cit.

parates bedingte Fehler in den $\frac{\vartheta}{m}$-Werten dürfte maximal 0·5‰ betragen, unabhängig davon, ob *KJ* oder ein halogenfreies Salz beigemischt war; eine Verunreinigung mit *Rb* und *Cs* war unwahrscheinlich.

Die Messergebnisse an dem reineren Präparat 2 sind in der Tabelle 4 sowie in den Fig. 5 und 6 zusammengestellt. In Fig. 6 sind vergleichsweise auch die Messungen mit dem unreinen Präparat 1 angegeben. Ferner sind in Fig. 6 die *KCl*-Interpolations- bzw. Kontrollwerte der Tabelle 1 eingetragen. Wie man sieht, fällt innerhalb des gesamten Konzentrationsgebietes die molare Gefrierpunktserniedrigung des *KBr* praktisch mit der des *KCl* zusammen. Dass sich die

Tabelle 4. *KBr* (Präparat 2; 3 Messreihen).

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$
$0·0483_5$	0·1694	3·50	0·4622	$1·529_8$	$3·31_0$
$0·0725_0$	0·2515	3·47	0·5840	$1·926_6$	$3·29_8$
$0·1049_2$	0·3604	$3·43_5$	$0·812_4$	2·660	$3·27_5$
0·1446	$0·492_8$	$3·40_7$	$0·842_9$	2·753	$3·26_6$
0·1872	$0·633_7$	$3·38_5$	$1·143_2$	3·724	$3·25_7$
0·3592	$1·195_8$	$3·32_9$	$1·160_6$	3·772	$3·25_0$
0·4519	$1·498_1$	$3·31_5$	1·720	5·575	$3·24_1$

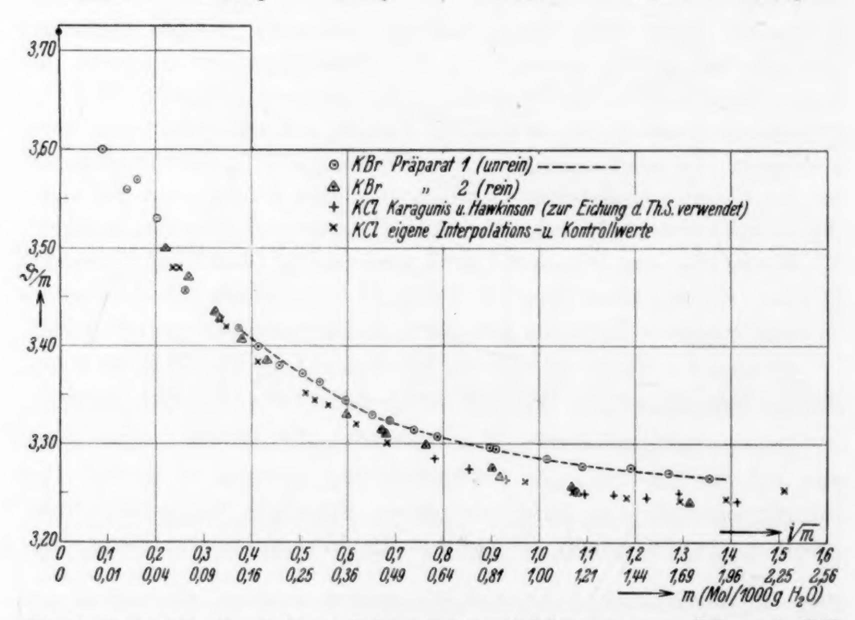


Fig. 6. Vergleich der molaren Gefrierpunktserniedrigungen von *KBr* und *KCl*.

Thermosäule zwischen ihrer Eichung und den *KBr*-Messungen mit Präparat 2 nicht geändert hatte, geht aus den letzten sechs *KCl*-Kontrollmessungen der Tabelle 1 hervor, die zeitlich zwischen zwei Messreihen am *KBr*-Präparat 2 ausgeführt wurden.

Caesiumbromid (M.G. 212·73). Das Präparat war in folgender Weise gewonnen worden: *Cs*-Rückstände wurden über den *Al*-Alaun durch fraktionierte Kristallisation gereinigt und durch Zersetzung mit NH_3 in Cs_2SO_4 übergeführt. Letzteres ergab bei der spektrographischen Prüfung unter Zusatz von Na_2SO_4 und K_2SO_4 für *Na* bzw. $K < 0·1$ Molpromille. Die letzten Mengen des *Al* wurden als Oxyd durch Glühen des Cs_2SO_4 entfernt. Das so gereinigte Cs_2SO_4 wurde in einer *Ag*-Schale mit $Ba(OH)_2$-Lösung (E. de Haën mit Garantieschein) versetzt, das überschüssige *Ba* durch Einleiten von CO_2 gefällt, über Nacht stehengelassen und die Lösung des *CsOH* vom $BaSO_4$ und $BaCO_3$ durch eine Glasfilternutsche in einen *Pt*-Becher abgesaugt. Die Lösung wurde durch Zugabe von *HBr* (E. Merck, z. Analyse) neutralisiert, eingeengt und das ausgeschiedene *CsBr* mehrmals umkristallisiert. Schliesslich wurde der Reinheitsgrad des Salzes durch potentiometrische Titration ermittelt:

$$N_g = 0·09707, \quad N_t = 0·09694 \text{ und } 0·09693$$

d. h. der durch Titration gefundene Halogengehalt war um 1·4 Molpromille zu klein. Bestünde die Verunreinigung aus *CsJ*, so wäre das wahre M.G. des Salzes 213·01, was einem *CsJ*-Gehalt von 6 Molpromille entspräche. Da der Interferometereichung der durch Einwaage unter Benutzung des M.G. 212·73 gefundene Gehalt zugrunde gelegt wurde, so wären die jeweiligen Konzentrationsangaben um 1·4‰ zu gross. Da nun $\left(\frac{\vartheta}{m}\right)_{CsJ}$ um etwa 10% kleiner ist als $\left(\frac{\vartheta}{m}\right)_{CsBr}$, wären die zu den in Tabelle 5 bzw. Fig. 5 angegebenen Konzentrationswerten gehörigen $\frac{\vartheta}{m}$-Werte um etwa 2‰ zu klein. Bestünde die Verunreinigung aus einem halogenfreien Salz (1·4 Gewichtspromille) von dem M.G. *M* und der molaren Gefrierpunktserniedrigung $\left(\frac{\vartheta}{m}\right)_{CsBr}(1+\alpha)$ so ergäbe sich folgende Abschätzung

$$\left(\frac{\vartheta}{m}\right)_{\text{gem}} = \left(\frac{\vartheta}{m}\right)_{CsBr}\left[0·9986 + 0·0014 \cdot \frac{212·73}{M}(1+\alpha)\right],$$

d. h., selbst für den sehr ungünstigen Fall $M = 50$ und $\alpha =$ einige Prozent betrüge die Abweichung von $\left(\frac{\vartheta}{m}\right)_{\text{gem}}$ gegenüber $\left(\frac{\vartheta}{m}\right)_{CsBr}$ nur etwa 5 Promille.

Tabelle 5. *CsBr* (4 Messreihen).

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$
(0·0131$_5$)	0·0475	3·6$_1$	0·2646	0·856$_9$	3·23$_8$
(0·0278$_6$)	0·0995	3·5$_7$	0·3389	1·082$_4$	3·19$_4$
(0·0377$_3$)	0·1337	3·54	0·4019	1·271$_7$	3·16$_5$
(0·0390$_7$)	0·1376	3·52	0·4958	1·553$_6$	3·13$_3$
0·0543$_3$	0·1868	3·44	0·5391	1·681$_5$	3·11$_9$
0·0677$_0$	0·2312	3·41$_4$	0·646$_1$	1·993$_8$	3·08$_6$
0·1015$_3$	0·3403	3·35$_2$	0·732$_4$	2·241	3·06$_0$
0·1185$_2$	0·3965	3·34$_5$	0·853$_0$	2·590	3·03$_6$
0·1506	0·4987	3·31$_1$	0·969$_6$	2·917	3·00$_9$
0·1904	0·625$_5$	3·28$_6$	1·097$_5$	3·273	2·98$_2$
0·2342	0·761$_7$	3·25$_3$			

III. Abstufung der osmotischen Koeffizienten der Alkalihalogenide.

In dem nachstehenden Schema sind die molaren Gefrierpunktserniedrigungen der hier gemessenen Alkalibromide mit denen der übrigen Alkalihalogenide (für $m = 1·5$) verglichen[1]):

	F		*Cl*		*Br*		*J*
Li	—	→	4·04	→	4·24	→	4·7
	↓		↑		↑		↑
Na	—	→	3·39	→	3·54	→	3·75
	↓		↑		↑		↑
K	3·52	←	3·25		3·25	→	3·36
	↓		↑		↑		↑
Rb	3·57	←	3·16		|		|
	↓		↑		|		|
Cs	3·88	←	3·04	←	2·9$_3$	←	2·7

Wie ersichtlich, nehmen die molaren Gefrierpunktserniedrigungen von *CsBr* zu *LiBr* zu und entsprechen sowohl in den Vertikal- als auch in den Horizontalreihen den von K. Fajans und G. Karagunis[2]) festgestellten Regelmässigkeiten. Eine eingehende Diskussion derselben sowie ein Vergleich unserer Messungen mit denen anderer Autoren wird in einer in Vorbereitung begriffenen Arbeit gegeben werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Fajans, auf dessen Anregung die Arbeit entstanden ist, für das ihr jederzeit entgegengebrachte Interesse. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung eines Interferometers sowie einiger anderer Hilfsmittel zu Dank verpflichtet.

[1]) Die Konzentration $m = 1·5$ wurde gewählt, um das *CsJ*, für welches von H. W. Foote (Am. chem. J. **29**, 203. 1903) ein einziger Messpunkt bei $m = 1·475$ existiert, mit einbeziehen zu können. [2]) K. Fajans und G. Karagunis, Z. angew. Ch. **43**, 1046. 1930.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak. II.

Von

Martin Linhard und Michael Stephan.

(Aus dem Chemischen Institut der Bergakademie Clausthal, Abt. Kalilaboratorium.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Bestimmung der Löslichkeit von 24 Halogeniden und Nitraten von Metallen der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems in flüssigem Ammoniak bei 0°. — Vergleich der erhaltenen Werte mit der Löslichkeit der gleichen Salze in Wasser. — Abstufung der Löslichkeit der Alkalihalogenide in Wasser und flüssigem Ammoniak in Beziehung zu Radius und Solvatation der Ionen. — Löslichkeit und Ammoniakatbildung.

In unserer ersten Veröffentlichung auf diesem Gebiet[1]) wurde eine Methode zur exakten Bestimmung der Löslichkeit fester Körper in verflüssigten Gasen über deren normalem Siedepunkt beschrieben und die hiermit gewonnenen Löslichkeitswerte der Nitrate, Chloride, Bromide und Jodide des Natriums und Kaliums in flüssigem Ammoniak von 0° mitgeteilt. Die vorliegende Untersuchung umfasst die Bestimmung der gleichen Konstanten von Nitraten und Halogeniden folgender Metalle: *Li*, *Rb*, *Cs*, *Ag*, NH_4, *Mg*, *Ca*, *Sr* und *Ba*.

Die in der I. Mitteilung beschriebene Apparatur und Arbeitsweise wurde mit einem kleinen Zusatz beibehalten. Die Herstellung gesättigter Lösungen sehr wenig löslicher Salze lässt im Interesse einer raschen Einstellung des Gleichgewichtes die Gegenwart beträchtlicher Mengen Bodenkörper wünschenswert erscheinen. Dies bringt in erhöhtem Masse die Gefahr mit sich, dass die Resultate durch Extraktion kleinster Mengen von Verunreinigungen aus dem Ungelösten (Halogenwasserstoffe bzw. deren Ammoniumsalze, Wasser, fremde Kationen bei den Salzen der seltenen Alkalimetalle) gefälscht werden. Um dem zu begegnen, wurde bei solchen Salzen jeweils die gleiche Probe zu mehreren Versuchen benutzt. Zu diesem Zwecke wurde das Schüttelgefäss mit dem ungelösten Rückstand nach der Filtration unmittelbar von einer Löslichkeitsapparatur auf eine inzwischen vor-

[1]) M. Linhard und M. Stephan, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 185. 1933.

bereitete neue übertragen. Das Verfahren fand Anwendung bei sämtlichen untersuchten Chloriden und Bromiden mit Ausnahme der Ammoniumsalze. Nur in einzelnen Fällen, wie bei den Chloriden des Rubidiums und Caesiums ergaben erstmalig verwendete Salze etwas höhere Löslichkeitswerte. Die folgenden Bestimmungen mit derselben Probe zeigten aber auch hier keinen Gang mehr.

Die benutzten Salze waren, mit Ausnahme der Rubidium- und Caesiumsalze, Mercks garantiert reine Reagenzien „zur Analyse", ein- bis zweimal umkristallisiert, fein gepulvert und sorgfältig getrocknet, oder wurden aus solchen gewonnen.

Die Silberhalogenide wurden aus äquivalenten verdünnten Lösungen von Silbernitrat und den entsprechenden Kaliumhalogeniden im Dunkeln gefällt und nach hinreichendem Waschen mit Wasser mit Alkohol und Äther getrocknet, um Zusammenbacken zu verhindern.

Rubidium- und Caesiumsalze lagen vor als Chloride von Kahlbaum. Die entsprechenden Bromide erhielten wir hieraus durch Abrauchen mit destillierter Bromwasserstoffsäure. Schon der erste Verdampfungsrückstand zeigte genau die berechnete Gewichtszunahme. Die Operation wurde noch einmal wiederholt und das Salz schliesslich aus Wasser kristallisiert. Zur Darstellung der Jodide wurden die Chloride zuerst im Platintiegel in Sulfate übergeführt und diese mit der berechneten Menge Bariumjodid gefällt. Um Adsorption durch das Bariumsulfat zu verhindern, liessen wir bei der Fällung die verdünnten Lösungen aus zwei Büretten in ein Becherglas mit Wasser fliessen. Zum Schluss wurde unter nephelometrischer Kontrolle das Verhältnis so eingerichtet, dass eine Spur Alkalisulfat im Überschuss blieb.

Zur Darstellung von Magnesiumbromid und -jodid wurde aus Magnesiumchloridlösung mit Ammoniak Hydroxyd gefällt, dieses gewaschen, bis eine gelöste Probe sich als halogenfrei erwies und dann durch Einleiten von Brom- bzw. Jodwasserstoff gelöst. Die Entwässerung der Salze erfolgte im Brom- bzw. Jodwasserstoffstrom. Der noch anhaftende Halogenwasserstoff wurde schliesslich durch Erhitzen in luftfreiem, trockenem Stickstoff (Chromosalzlösung, konz. KOH, P_2O_5) verdrängt. Die Verwendung von Normalschliffröhren, die mittels elektrischer Röhrenöfen erhitzt werden konnten, liess jede Berührung der Salze mit der Atmosphäre vermeiden. Der benötigte Brom- und Jodwasserstoff wurde aus den trockenen Elementen am Platinkontakt hergestellt.

Die Calciumsalze erhielten wir aus Calciumnitrat durch zweimalige Fällung mit Ammoncarbonat in sehr verdünnter Lösung und Lösen des sorgfältig ausgewaschenen Carbonats in den entsprechenden Säuren. Die Halogenide des Calciums, wie die des Strontiums und Bariums wurden, wie bei Magnesiumbromid und -jodid beschrieben, entwässert.

Zur Darstellung der Strontiumsalze wurde aus verdünnter Strontiumnitratlösung zunächst mit verdünnter Schwefelsäure etwas Sulfat ausgefällt, die Lösung nach einigen Tagen dekantiert, zur Trockene verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Ammoncarbonat gefällt. Das aus dem Carbonat dargestellte Nitrat wurde viermal mit Salpetersäure gefällt. Für die Bereitung der Halogenide stellten wir aus einem Teil des gereinigten Nitrats nochmal Carbonat dar.

Bariumchlorid wurde fünfmal durch Einleiten von Chlorwasserstoff und zweimal mit Alkohol ausgefällt. Aus dem Chlorid erhielten wir schliesslich durch zweimalige Fällung mit Ammoncarbonat und dazwischen liegende Auflösung in Salpetersäure ein Bariumcarbonat, aus dem die gewünschten Salze durch Lösen in den entsprechenden Säuren dargestellt wurden.

Alle Salze wurden vor dem Trocknen noch einmal aus Wasser kristallisiert um eventuell anhaftende Säure zu entfernen. Gelöste Proben der in Halogenwasserstoffen entwässerten Bromide und Jodide waren klar und zeigten durchweg neutrale Reaktion.

Analyse und Berechnung.

Die titrimetrischen Halogenbestimmungen mit Silbernitrat wurden auf potentiometrischem Wege ausgeführt. Besonders bei den sehr schwer löslichen und leicht hydrolysierbaren Halogeniden der Erdalkalimetalle legten wir Wert darauf, das Resultat sowohl durch Bestimmung des Kations wie des Halogens zu sichern.

Die Berechnung der Korrekturen und Resultate erfolgte in der früher angegebenen Weise. Die hierzu benötigten Ammoniakdampfdrucke der gesättigten Lösungen der einzelnen Salze wurden für alle nicht sehr schwer löslichen Salze zum Teil im offenen, zum Teil in einem hierfür gebauten Differentialmanometer gemessen. Darüber soll demnächst in dieser Zeitschrift berichtet werden.

Resultate.

Die folgenden Zusammenstellungen enthalten in der ersten Reihe die sich aus den Einzelversuchen ergebenden prozentischen Löslichkeiten in der Reihenfolge der Schütteldauer, in der zweiten das kleinste und grösste Gewicht der gelösten Substanz und die Zeit, in der die Lösungen mit dem Bodenkörper im Kryostaten geschüttelt wurden. Die dritte Reihe gibt die Zahl der Versuche und die Art der Bestimmung des gelösten Salzes an. Den Mittelwerten der prozentischen Löslichkeit in der vierten Reihe ist der mittlere Fehler des Mittelwertes beigefügt. Bezüglich der eingeklammerten Korrekturen muss auf die erste Veröffentlichung verwiesen werden. Ein Stern bei den Einzelmessungen bedeutet, dass die betreffende Probe vorher einige Stunden bei + 5° bis 8° C geschüttelt wurde.

Die Temperatur im Kryostaten betrug −0·1° ± 0·1° C.

1. Lithiumchlorid.

1·44* 1·43* 1·43 1·44 1·46 1·43 1·44 1·43 1·42.
0·14 bis 0·23 g *LiCl*. Schütteldauer: 12 bis 19 Stunden.
9 Versuche, mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ titriert.
Mittel: 1·43 ± 0·00 (+ 0·01).

2. Rubidiumchlorid.

0·289 0·288 0·287 0·289 0·291.
0·038 bis 0·048 g *RbCl*. Schütteldauer: 15 bis 22 Stunden.
5 Versuche, mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ titriert.
Mittel: 0·289 ± 0·001 (+ 0·001).
Die beiden erstmalig ausgezogenen Salze ergaben 0·298 und 0·300 %.

3. Caesiumchlorid.

0·381 0·382 0·378 0·383 0·382.
0·047 bis 0·061 g *CsCl*. Schütteldauer: 17 bis 24 Stunden.
5 Versuche, mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ titriert.
Mittel: 0·381 ± 0·001 (+ 0·002).
Die beiden erstmalig ausgezogenen Salze ergaben 0·396 und 0·418 %.

4. Silberchlorid.

0·290* 0·286* 0·275 0·278 0·272 0·277* 0·279*.
0·028 bis 0·047 g *AgCl*. Schütteldauer: 15 bis 23 Stunden.

7 Versuche, Nr. 6 und 7 in Ammoniak gelöst, nach Ansäuern mit KJ gefällt und als AgJ gewogen, die übrigen in KCN gelöst und elektrolysiert.

Mittel: 0·280±0·003 (+0·001).

5. Ammoniumchlorid.

39·94 39·94 39·82* 39·90 39·90 39·93.

4·3 bis 7·1 g NH_4Cl. Schütteldauer: 5 bis 24 Stunden.

6 Versuche, mit $^1/_2$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 39·91±0·02 (+0·13).

6. Rubidiumbromid.

18·28 18·26 18·16.

1·7 bis 2·0 g $RbBr$. Schütteldauer: 15 bis 22 Stunden.

3 Versuche, mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 18·23±0·04 (+0·08).

7. Caesiumbromid.

4·40 4·39* 4·36 4·37.

0·54 bis 0·59 g $CsBr$. Schütteldauer: 8 bis 24 Stunden.

4 Versuche, mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 4·38±0·01 (+0·02).

8. Silberbromid.

2·37 2·35 2·36 2·35 2·32* 2·35.

0·24 bis 0·39 g $AgBr$. Schütteldauer: 15 bis 27 Stunden.

6 Versuche, $AgBr$ in KCN gelöst und elektrolysiert.

Mittel: 2·35±0·01 (+0·01).

9. Ammoniumbromid.

57·92 57·99 57·98 57·98 58·03* 57·82* 58·02* 57·96*.

3·9 bis 10·0 g NH_4Br. Schütteldauer: 6 bis 27 Stunden.

8 Versuche, Nr. 3 und 4 als NH_4Br gewogen, die übrigen mit $^1/_2$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 57·96±0·04 (+0·09).

10. Magnesiumbromid.

0·004 0·006 0·004 0·004 0·004 0·004 0·004.

0·0006 bis 0·0008 g $MgBr_2$. Schütteldauer: 15 bis 24 Stunden.

7 Versuche, Nr. 6 und 7 als $MgSO_4$ gewogen, die übrigen mit $^1/_{50}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 0·004±0·000 (+0·000).

11. Calciumbromid.

0·010 0·008 0·013 0·007* 0·009 0·008 0·013 0·009 0·008.

0·0009 bis 0·0021 g $CaBr_2$. Schütteldauer: 15 bis 24 Stunden.

9 Versuche, mit $^1/_{50}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 0·009±0·001 (+0·000).

12. Strontiumbromid.

0·005 0·010 0·008 0·010* 0·006 0·006 0·007* 0·010.

0·0008 bis 0·0016 g $SrBr_2$. Schütteldauer: 15 bis 24 Stunden.

8 Versuche, Nr. 3, 5 und 6 als $CaSO_4$ gewogen, die übrigen mit $^1/_{50}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 0·008±0·001 (+0·000).

13. Bariumbromid.

0·019 0·015 0·015 0·015 0·019 0·019* 0·018 0·016 0·014 0·016 0·020.

0·0020 bis 0·0034 g $BaBr_2$. Schütteldauer: 8 bis 29 Stunden.

11 Versuche, Nr. 2, 3, 4, 9 und 10 als $BaSO_4$ gewogen, Nr. 7 nephelometrisch bestimmt, die übrigen mit $^1/_{50}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 0·017±0·001 (+0·000).

14. Rubidiumjodid.

68·09 68·20.

2·2 bis 2·7 g RbJ. Schütteldauer: 21 Stunden.

2 Versuche, mit $^1/_2$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 68·15 (+0·10).

15. Caesiumjodid.

60·31 60·24.

3·5 bis 4·6 g CsJ. Schütteldauer: 20 Stunden.

Mittel: 60·28 (+0·14).

16. Silberjodid.

84·18 84·13 84·13.

15 bis 22 g AgJ. Schütteldauer: 4 bis 19 Stunden.

3 Versuche, als AgJ gewogen.

Mittel: 84·15±0·02 (+0·08).

17. Ammoniumjodid.

76·96 77·01 77·00 76·98.

15·2 bis 17·7 g NH_4J. Schütteldauer: 7 bis 15 Stunden.

4 Versuche, Nr. 3 und 4 als NH_4J gewogen, Nr. 1 und 2 mit $^1/_1$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 76·99±0·01 (+0·02).

18. Magnesiumjodid.

0·156 0·154 0·154 0·160 0·152 0·164* 0·164 0·155 0·150 0·157* 0·150 0·155.

0·011 bis 0·026 g MgJ_2. Schütteldauer: 7 bis 24 Stunden.

12 Versuche, Nr. 1, 4 und 6 als $MgSO_4$ gewogen, die übrigen teils mit $^1/_{50}$ teils mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 0·156±0·001 (+0·001).

19. Calciumjodid.

3·85 3·88 3·92 3·85* 3·82 3·93 3·83 3·79 3·82*.

0·27 bis 0·61 g CaJ_2. Schütteldauer: 14 bis 48 Stunden.

9 Versuche, Nr. 1, 2, 3 und 6 als $CaSO_4$ gewogen, die übrigen mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 3·85±0·02 (+0·02).

20. Strontiumjodid.

0·302 0·310 0·309 0·309 0·309 0·308 0·308* 0·304 0·312 0·311*.

0·044 bis 0·056 g SrJ_2. Schütteldauer: 6 bis 23 Stunden.

10 Versuche, Nr. 1, 3, 6, 8 und 9 als $SrSO_4$ gewogen, die übrigen mit $^1/_{50}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 0·308±0·001 (+0·001).

21. Bariumjodid.

0·232 0·233 0·228 0·229 0·226 0·229 0·236 0·237* 0·227 0·237*.

0·028 bis 0·041 g BaJ_2. Schütteldauer: 15 bis 30 Stunden.

10 Versuche, Nr. 1, 2, 5, 6 und 9 als $BaSO_4$ gewogen, die übrigen mit $^1/_{50}$ norm. $AgNO_3$ titriert.

Mittel: 0·231±0·001 (+0·001).

22. Calciumnitrat.

45·13 45·14 45·02 45·09* 45·11* 45·21* 45·19*.

4·5 bis 7·3 g $Ca(NO_3)_2$. Schütteldauer: 15 bis 24 Stunden.

7 Versuche, Nr. 1, 2 und 3 als Oxalat bestimmt, die übrigen als $CaSO_4$ gewogen.

Mittel: 45·13±0·02 (+0·13).

23. Strontiumnitrat.

28·72 28·72 28·73 28·77 28·76 28·79 28·63 28·73* 28·67*.
4·5 bis 5·8 g $Sr(NO_3)_2$. Schütteldauer: 12 bis 32 Stunden.
9 Versuche, alle als $SrSO_4$ gewogen.
Mittel: 28·77±0·02 (+0·11).

24. Bariumnitrat.

17·92 17·82 17·95 17·84* 17·96 17·84* 17·83*.
1·9 bis 3·5 g $Ba(NO_3)_2$. Schütteldauer: 13 bis 27 Stunden.
7 Versuche, Nr. 3 als $BaCO_3$, Nr. 4 als $Ba(NO_3)_2$, die übrigen als $BaSO_4$ gewogen.
Mittel: 17·88±0·02 (+0·08).

Die folgenden Tabellen 1 und 2 vereinigen die Messresultate von 32 Salzen der ersten und zweiten Arbeit. Tabelle 3 enthält zum Vergleich die molare Löslichkeit der gleichen Salze in Wasser.

Tabelle 1. Löslichkeit in Gramm Salz pro 100 g Lösung.
Flüssiges Ammoniak. −0·1±0·1° C.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Ag*	NH_4
Cl	1·43	11·37	0·132	0·289	0·381	0·280	39·91
Br		39·00	21·18	18·23	4·38	2·35	57·96
J		56·88	64·81	68·15	60·28	84·15	76·99
NO_3		56·05	9·52				

	Mg	*Ca*	*Sr*	*Ba*
Br	0·004	0·009	0·008	0·017
J	0·156	3·85	0·308	0·231
NO_3		45·13	28·77	17·88

Tabelle 2. Löslichkeit in Mol Salz pro 1000 g Lösungsmittel.
Flüssiges Ammoniak. −0·1±0·1° C.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Ag*	NH_4
Cl	0·342	2·20	0·0177	0·0240	0·0227	0·0196	12·42
Br		6·21	2·26	1·35	0·215	0·128	14·08
J		8·80	11·09	10·08	5·84	22·61	23·08
NO_3		15·00	1·04				

	Mg	*Ca*	*Sr*	*Ba*
Br	0·0002	0·00045	0·0003	0·0006
J	0·0056	0·136	0·0091	0·0059
NO_3		5·01	1·91	0·833

Tabelle 3. Wasser. 0° C[1]).

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Ag*[2])	NH_4
Cl	15·3	6·10	3·76	6·36	9·61	10·0 · 10^{-6}	5·55
Br		7·71	4·49	5·38	—	0·42 · 10^{-6}	6·10
J		10·72	7·72	6·0	1·74	0·013 · 10^{-6}	10·51
NO_3		8·62	1·30				

	Mg	*Ca*	*Sr*	*Ba*
Br	4·99	6·2	3·46	3·1
J	4·35	6·20	4·9	4·33
NO_3		6·22	1·89	0·190

Beim Vergleich der Tabellen 2 und 3 fällt in der Gruppe der Alkalimetalle vor allem die geringe Löslichkeit der Chloride auf, die nur beim Natrium einen grösseren Betrag erreicht. Die Löslichkeit der Bromide steht ebenfalls grösstenteils erheblich hinter der in Wasser zurück. Während auch noch Natriumjodid etwas nachhinkt, sind die Jodide des Kaliums, Rubidiums und Caesiums in Ammoniak wesentlich leichter löslich als in Wasser. Kaliumnitrat löst sich in Ammoniak etwas weniger als in Wasser, Natriumnitrat dagegen etwa doppelt so leicht.

Bei den Silbersalzen kehrt sich die Reihenfolge gegenüber Wasser um und erreicht beim Jodid den höchsten gemessenen Wert von 84%.

Die Zahlen für die Ammoniumsalze betragen in Ammoniak durchweg mehr als das doppelte von denen für Wasser.

Während die Halogenide der Erdalkalimetalle in Wasser mit Ausnahme von Bariumchlorid eine recht gleichmässige mittlere Löslichkeit besitzen, werden von Franklin und Kraus[3]) die Chloride als in Ammoniak unlöslich bezeichnet. Auch die Bromide lösen sich noch ausserordentlich schwer und erst bei den Jodiden steigt die Löslichkeit auf 0·2 bis 0·3%. Der um eine Zehnerpotenz höhere Wert für Calciumjodid fällt aus der Reihe. Die Löslichkeit der Nitrate nimmt wie die der Jodide vom Barium zum Calcium zu. Die Zahlen sind ähnlich denen in Wasser, nur Bariumnitrat ist in Ammoniak etwa viermal löslicher als in Wasser.

Die Lithium- und Magnesiumsalze weisen mit ihren gegenüber Natrium bzw. Calcium kleineren Löslichkeiten wie sonst vielfach in ihrem chemischen Verhalten auf die nächsthöhere Gruppe des periodischen Systems.

---

[1]) Entnommen aus: International Critical Tables **4**, 216. 1928 und **6**, 256. 1929.
[2]) Bei +20°. [3]) Franklin und Kraus, J. Am. chem. Soc. **20**, 820. 1898.

Da die Alkalihalogenide wegen ihres einfachen Aufbaues aus einwertigen, edelgasähnlichen Ionen am ehesten einen Einblick in die für die Löslichkeit eines Salzes massgebenden Verhältnisse zu geben versprechen, soll im folgenden etwas näher auf die Abstufung ihrer Löslichkeit eingegangen werden.

Löslichkeit und Ionenradius.

Das unterschiedliche Verhalten der Alkalihalogenide gegenüber Wasser und flüssigem Ammoniak geht am augenscheinlichsten aus den nachstehenden Kurvenbildern hervor. In ihnen sind die molaren Löslichkeiten der einzelnen Salze gegen die GOLDSCHMIDTschen Werte der Ionenradien aufgetragen. Die linke Hälfte gibt jeweils die Abhängigkeit der Löslichkeit von Salzen mit gleichem Anion vom Kation, die rechte bei gleichem Kation vom Anion wieder.

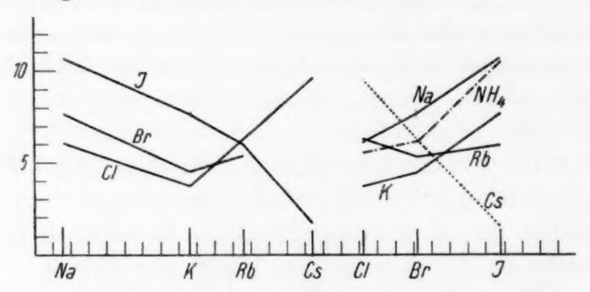


Fig. 1. Löslichkeit in Mol Salz/1000 g Wasser, 0°.

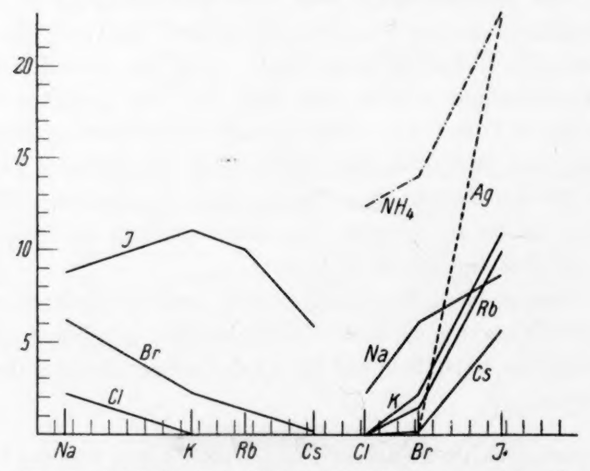


Fig. 2. Löslichkeit in Mol Salz/1000 g Ammoniak, 0°.

Die Kurven für Ammoniak lassen im Gegensatz zu denen für Wasser auf den ersten Blick eine Regelmässigkeit erkennen; sie steigen im allgemeinen in derselben Richtung an. Eine Abweichung fällt auf; die Löslichkeit des Natriumjodids ist sowohl in bezug auf die Kationen wie auf die Anionen zu klein. Nun liegt aber der Löslichkeit dieses Salzes bei 0° ein Ammoniakat[1])[2]) zugrunde, während bei den übrigen eingetragenen Alkalihalogeniden sehr wahrscheinlich als Bodenkörper die ammoniakfreien Salze[3]) auftreten. Die Löslichkeit des Natriumjodids, bezogen auf das bei 0° instabile, ammoniakfreie Salz kann daher wohl die des Kaliumjodids übertreffen[4]). Auch der Wert für das (nicht eingetragene) Lithiumchlorid dürfte sich aus dem gleichen Grunde erhöhen. Eine andere Abweichung kommt wegen der Kleinheit der Werte in dem Schaubild nicht zum Ausdruck. Rubidium- und Caesiumchlorid sind etwas leichter löslich als Kaliumchlorid und zeigen hierin Ähnlichkeit mit ihrem Verhalten in Wasser.

Sieht man von diesen Ausnahmen ab, so ergibt sich die Regel: Die Löslichkeit der betrachteten Alkalihalogenide steigt für gleiches Kation vom Chlorid zum Jodid, also mit steigendem Radius des Anions, für gleiches Anion vom Caesium zum Natrium, also mit fallendem Radius des Kations. Das gleiche gilt für die Halogenide des Silbers und des Ammoniums. Bei näherer Betrachtung sieht man ferner, dass dieser Anstieg um so steiler erfolgt, je grösser die Differenz der Radien zweier benachbarter Ionen ist. So ist die Löslichkeitszunahme bei gleichem Kation durchwegs grösser vom Bromid zum Jodid als vom Chlorid zum Bromid. Das gleiche gilt für den Anstieg der Löslichkeit der Halogenide, der viel steiler vom Kalium zum Natrium als vom Caesium zum Rubidium zum Kalium verläuft. Selbst der kleine Mehrwert der Differenz der Ionenradien von Caesium

---

[1]) Picon, C. r. **168**, 825. 1919. [2]) W. Biltz und Hansen, Z. anorg. Ch. **127**, 23. 1923. [3]) Unsicherheit kann nur bezüglich des *NaBr* bestehen. [4]) Auch oberhalb des Existenzgebietes des Ammoniakates wäre demnach zu erwarten, dass die Löslichkeit des Kaliumjodids die des Natriumjodids übertrifft. Tatsächlich fand H. Hunt (J. Am. chem. Soc. **54**, 3509. 1932) bei +25° für *KJ* einen etwas höheren Wert als für *NaJ*. Allerdings muss die Zuverlässigkeit der Zahlen Hunts zunächst dahingestellt bleiben, worauf schon in unserer I. Mitteilung hingewiesen wurde. Inzwischen ist durch die Bestimmung der Löslichkeitskurve des Kochsalzes durch G. Patscheke (Z. physikal. Ch. (A) **163**, 345. 1933) zwischen −77 und +43 ein zweiter Wert vergleichbar geworden. Die von Hunt für +25° angegebene Löslichkeit des Natriumchlorids (2·9%) liegt 30% tiefer als die von Patscheke bei derselben Temperatur gefundene (4·2%).

und Rubidium gegenüber Rubidium und Kalium kommt in der Löslichkeitskurve der Jodide zum Ausdruck.

Löslichkeit und Salvatationswärme der Ionen.

Für die Abstufung der Löslichkeit der Alkalihalogenide in Wasser hat K. FAJANS[1]) eine Regel gegeben, die sich auf die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Salzes von der hydrophilen Wirkung seiner Ionen gründet. „Bei Alkalihalogeniden weist bei verschiedenen Salzen desselben Kations (Anions) die Löslichkeit bei gleicher Hydratationswärme des Anions und Kations ein Minimum auf und wächst mit steigender Differenz der Hydratationswärmen.“ Den physikalischen Sinn dieses Konkurrenzprinzipes sieht FAJANS darin, „dass beide Ionen die Dipoleigenschaften aufweisenden Wassermoleküle zu richten und anzulagern bestrebt sind, und dass die auf diese Weise zustande kommende Hydratation um so weitgehender und die dabei freiwerdende Hydratationswärme um so grösser ist, je weniger das stärkere Ion in seiner Wirkung auf das Wasser durch seinen Partner gestört wird“. Mit Hilfe dieser einfachen Regel gelingt es nun tatsächlich, die verschiedenen Richtungen und Minima der Löslichkeitskurven der Alkalihalogenide in Wasser einem einheitlichen Gesichtspunkt unterzuordnen. Nach den von FAJANS unter Mitbenutzung der Löslichkeitstabelle errechneten Hydratationswärmen der betrachteten Ionen, fällt diese Grösse in der Reihe:

$$Na > \underline{Cl} > K > \underline{Br} > Rb > Cs > \underline{J}.$$

Soll nun der Satz von der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Differenz der Solvatationswärmen auch für die Löslichkeit der gleichen Salze in flüssigem Ammoniak gelten, so entsteht daraus die Forderung nach einer Verschiebung des Verhältnisses der Solvatationswärmen der Kationen und Anionen zugunsten der ersteren. Die Reihe:

$$Na > K > \underline{Cl} > Rb > Cs > \underline{Br} > \underline{J},$$

oder auch, wenn man von den kleinen Differenzen bei den Chloriden des Kaliums, Rubidiums und Caesiums absieht[2]):

$$Na > K > Rb > Cs > \underline{Cl} > \underline{Br} > \underline{J}$$

---

[1]) K. FAJANS, Naturw. **9**, 729. 1921; **11**, 165. 1923. Z. angew. Ch. **43**, 1046. 1930. [2]) Die Schwerlöslichkeit dieser Salze lässt es zweifelhaft erscheinen, ob in solch verdünnten Lösungen das Konkurrenzprinzip noch Geltung haben kann, oder ob nicht zum mindesten andere Einflüsse sich geltend machen. So fällt die Gitterenergie von Salzen mit gleichem Anion mit steigendem Radius des Kations also

würde den gestellten Anforderungen genügen, wie aus den Löslichkeitskurven ohne weiteres ersichtlich ist.

Sucht man nun Anhaltspunkte zu gewinnen für eine Bevorzugung der Solvatation der Kationen gegenüber den Anionen in flüssigem Ammoniak, so ergeben sich dafür folgende Gesichtspunkte.

Im Ammoniakmolekül konzentriert sich die negative Ladung auf das Stickstoffatom an der Spitze der Pyramide, während die positive Ladung auf die Wasserstoffatome der Grundfläche verteilt ist. Ein solcher Dipol wird von einem positiven Ion stärker angezogen werden können als von einem negativen. Auch die räumlichen Verhältnisse mögen hierbei eine Rolle spielen.

Eine Berechnung der Radien und der daraus sich ergebenden Solvatationszahlen[1]) der Ionen in Wasser und Ammoniak ist wegen der Ungültigkeit des STOKESschen Gesetzes für die meisten hier in Frage kommenden Ionen unzulässig. Auch in Ammoniak scheint sich, wie eine versuchsweise Berechnung ergab, die gleiche Störung bemerkbar zu machen wie in Wasser, wenn auch in bedeutend kleinerem Umfang. Ein Vergleich der Ionenbeweglichkeiten unter sich in beiden Lösungsmitteln dürfte jedoch gestattet sein.

Tabelle 4. Ionenbeweglichkeiten, l, in Ohm^{-1}.

	Ag	*Na*	*NH₄*	*K*	*J*	*Br*	*Cl*
fl. Ammoniak bei −33·5° C[2])	116	130	131	168	171	172	179
Wasser bei 18° C[3])	54·0	43·4	64·7	64·5	66·6	67·7	65·5

Während in Wasser die Reihenfolge der Halogene offensichtlich stark infolge Hydratation gestört ist, nimmt in flüssigem Ammoniak die Beweglichkeit vom Chlor zu Brom zu Jod ab, wie die Radien der nackten oder wenig solvatisierten Ionen erwarten lassen.

Die folgende Zusammenstellung gestattet einen Vergleich der Beweglichkeit des Chlorions mit der der Kationen.

vom $KCl > RbCl > CsCl$. Da bei der Trennung der Ionen des Salzes gegen die Gitterkräfte Arbeit geleistet werden muss, sollte die kleinere Gitterenergie die Spaltung und Auflösung des Salzes begünstigen. Im Gebiet kleiner Differenzen der Solvatationswärmen mag dies von entscheidender Bedeutung werden.

[1]) Vgl. ULICH und BIRR, Z. angew. Ch. **41**, 446. 1928. WALDNE und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 49. 1931; **144**, 313. 1929; **163**, 336. 1933. [2]) KRAUS und BRAY, J. Am. chem. Soc. **35**, 1368. 1913. [3]) NOYES und FALK, J. Am. chem. Soc. **34**, 479. 1912.

Tabelle 5.

	$\frac{l_{Cl}}{l_{Na}}$	$\frac{l_{Cl}}{l_K}$	$\frac{l_{Cl}}{l_{NH_4}}$	$\frac{l_{Cl}}{l_{Ag}}$	$\frac{l_{Cl}}{l_J}$
fl. Ammoniak bei —33·5° C	1·38	1·07	1·37	1·54	1·05
Wasser bei 18° C	1·51	1·02	1·01	1·21	0·98

Man kann ablesen, dass zwar in Wasser die Abnahme der Beweglichkeit des Natriumions gegenüber dem an und für sich grösseren Chlorion infolge Solvatation grösser ist als in Ammoniak, dieses Verhältnis sich aber umkehrt für Chlor und Kalium. Auffallend ist schliesslich die gegenüber Wasser stark verminderte Beweglichkeit des Ammonium- und Silberions in flüssigem Ammoniak. Die hohe Solvatation beider Ionen findet ihren Ausdruck in der im Vergleich zu Wasser viel grösseren Löslichkeit der Ammonium- und Silbersalze[1]). Die Beweglichkeiten des Rubidium- und Caesiumions in flüssigem Ammoniak sind leider nicht bekannt. Nach WALDEN und BIRR[2]) sind, wie aus der Berechnung von Solvatationszahlen in organischen Lösungsmitteln hervorgeht, in den dem Wasser chemisch am nächsten stehenden Alkoholen die Kationen nur wenig stärker als die Anionen solvatisiert, während sich in Pyridin und Acetonitril, in denen ähnlich wie bei Ammoniak die negative Ladung auf ein Stickstoffatom konzentriert ist, für die Kationen wesentlich höhere Solvatationszahlen ergeben als für die Anionen.

Schliesslich sei noch als ein Zeichen der grossen Neigung des Ammoniaks mit Metallionen Nebenvalenzbindungen einzugehen, die im Vergleich zu den Hydraten wesentlich höhere Anzahl der Ammoniakate erwähnt, die, bezogen auf gleiche Dampfdrucke von Wasser und Ammoniak, eine viel grössere Beständigkeit aufweisen als die Hydrate.

Dass dieser Vergleich von festen und flüssigen Solvaten gestattet ist, geht daraus hervor, dass selbst die Abstufung der Fähigkeit zur Bildung von Ammoniakaten, in denen ausschliesslich das Metallatom das Anlagerungszentrum bildet, in weitem Masse parallel geht mit der Löslichkeit der Alkalihalogenide, worauf schon BILTZ und HANSEN[3]) nach Schätzungen von Löslichkeiten hingewiesen haben.

---

[1]) Für die ausserordentlich grosse Löslichkeit des Silberjodids dürften allerdings noch andere Umstände mit verantwortlich sein, wie die Dampfdruckmessung vermuten lässt. [2]) WALDEN und BIRR, loc. cit. [3]) H. BILTZ und W. HANSEN, Z. anorg. Ch. **127**, 31. 1923.

Tabelle 6 vereinigt zwei von BILTZ und HANSEN gegebene Tabellen. Die ersten Zahlen geben die Anzahl der möglichen Ammoniakate, die eingeklammerten den Ammoniakgehalt des höchsten Ammoniakates an.

Tabelle 6.

	Cl	*Br*	*J*
Li	6 (6·5)	6 (6·5)	7 (7)
Na	1 (5)	2 (5·75)	2 (6)
K	0 (0)	1 (4)	2 (6)
Rb	0 (0)	1 (3)	1 (6)
Cs	0 (0)	0 (0)	0 (0)

Es ist zu ersehen, dass beide Grössen wie die Löslichkeit vom Chlor zum Jod und vom Caesium zum Natrium ansteigen. Ähnlich verhalten sich die Zersetzungstemperaturen der Ammoniakate. Auffallend ist dagegen das Verhalten des Lithiums. Obwohl die oben genannten drei Grössen bei den Halogeniden des Lithiums die höchsten Werte erreichen, ist Lithiumchlorid in flüssigem Ammoniak verhältnismässig schwer löslich. Ammoniakatbildung und Löslichkeit müssen also nicht immer im selben Sinne verlaufen. So zeigen die Erdalkalihalogenide, die die höchsten Ammoniakate bilden, alle eine sehr geringe Löslichkeit.

Zusammenfassend kann man sagen, dass in flüssigem Ammoniak eine starke Bevorzugung der Solvatation der Kationen gegenüber jener der Anionen und damit die Einordnung der Solvatationswärmen der Alkali- und Halogenionen in die von der FAJANSschen Löslichkeitsregel geforderte Reihenfolge wahrscheinlich ist.

Hier sei noch kurz auf die Tatsache eingegangen, dass die Kurven der rechten Hälfte von Fig. 2 im allgemeinen steiler ansteigen als die der linken. Bei kleiner Solvatation der Anionen wäre eher das umgekehrte zu erwarten. Es ist jedoch zu bedenken, dass in diesem Gebiet die Abnahme der Gitterenergie von den Chloriden zu den Jodiden im selben Sinne die Löslichkeit günstig beeinflusst, wie die Abnahme der Solvatationswärme des Anions.

Zum Schluss dieses theoretischen Teiles mögen als besondere Stütze der Löslichkeitsregel zwei Fälle angeführt werden, die zeigen, dass auch in flüssigem Ammoniak, ähnlich wie in Wasser, die Löslichkeitskurven in entgegengesetztem Sinne, z. B. vom Natrium zum Kalium ansteigen können. Metallisches Kalium ist leichter löslich als Natrium[1]) und Kaliumamid löst sich sehr viel leichter als Natrium-

[1]) RUFF und GEISEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 828. 1906.

amid[1]). In beiden Fällen ist für das Anion, das sehr kleine Elektron und das NH_2-Ion, das in flüssigem Ammoniak die Rolle des Hydroxylions in Wasser übernimmt, mit starker Solvatation zu rechnen.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit folgender Salze in flüssigem Ammoniak von 0° wird quantitativ bestimmt: $LiCl$, $RbCl$, $CsCl$, NH_4Cl, $AgCl$, $RbBr$, $CsBr$, NH_4Br, $AgBr$, $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, RbJ, CsJ, NH_4J, AgJ, MgJ_2, CaJ_2, SrJ_2, BaJ_2, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$.

2. Die Abstufung der Löslichkeit der Alkalihalogenide zeigt unverkennbare Ähnlichkeit mit der Abstufung der Ionenradien.

3. Verschiedene Umstände weisen darauf hin, dass bei der Solvatation der Ionen in flüssigem Ammoniak die Kationen bevorzugt sind.

4. Unter dieser Annahme ordnen sich die gemessenen Löslichkeitswerte der Löslichkeitsregel von K. Fajans unter.

5. Die Löslichkeit der Alkalihalogenide geht im allgemeinen parallel mit der Fähigkeit zur Ammoniakatbildung.

Für die Zuwendung grösserer Mittel, die, wie unsere erste Arbeit auf diesem Gebiet, auch die vorliegende Untersuchung ermöglichten, sei der Wintershall-Aktiengesellschaft, Kassel, der verbindlichste Dank ausgesprochen.

In gleicher Weise möchten wir dem Direktor des hiesigen Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. L. Birckenbach, für die liebenswürdige Unterstützung ergebenst danken.

---

[1]) Franklin, Z. physikal. Ch. **69**, 290. 1909.

Nachtrag bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Veröffentlichung teilen Hunt und Boncyk (J. Am. chem. Soc. **55**, 3528. 1933) neben der Löslichkeit weiterer Salze bei +25° das Resultat einer Bestimmung der Löslichkeit von Natriumchlorid bei 0° in flüssigem Ammoniak nach der von Hunt (loc. cit.) früher verwendeten Methode mit. Ihr Wert (11·39%) steht mit dem von uns gefundenen (11·37+0·05%) und dem von G. Patscheke (loc. cit.) (11·52%) in guter Übereinstimmung. Die grossen Differenzen in den Löslichkeitswerten für Natriumchlorid und Kaliumnitrat bei +25° zwischen den Zahlen von Hunt und Patschke, bzw. von Hunt und Schattenstein und Monossohn (Z. anorg. Ch. **207**, 204. 1932) bleiben jedoch bestehen.

Die von Hunt aus einem einzelnen Beispiel (Nitrate) abgeleitete Regel, dass Lithiumsalze leichter löslich sind als Natriumsalze, gilt nicht für die von uns bestimmten Chloride der beiden Metalle bei 0°.

Spektroskopische Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Mercurihalogeniden in Lösung.

Von

Hans Fromherz[1]) und **Kun-Hou Lih.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 33.)

Mit Hilfe von systematischen Lichtabsorptionsmessungen wurden die Dissoziationsverhältnisse der Quecksilberhalogenide und ihrer Halogenokomplexe in wässeriger und in Alkalihalogenidlösung quantitativ untersucht.

In früheren Arbeiten[2]) wurde gezeigt, dass sich in den Lösungen starker Elektrolyte mit steigender Konzentration nur geringe Änderungen der Absorptionsbanden bemerkbar machen, während bei schwächeren Elektrolyten wesentliche Änderungen in der spektralen Lage der Banden, zum Teil ganz neue Banden auftreten. Diese Erfahrungen lassen sich für die Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse der Quecksilberhalogenide verwerten.

I. Frühere Ergebnisse an Quecksilberhalogeniden.

Bei 25° C sind die Löslichkeiten nach verschiedenen Angaben[3]) für:

$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2
$2{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Über die Ionisationsverhältnisse von Mercurichlorid in Wasser hat Luther[4]) auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen von Ley[5]) und Verteilungsversuchen an $HgCl_2$ zwischen Toluol und Wasser von Morse[6]) die Konzentration folgender Ionenarten in gesättigter Sublimatlösung bei 25° C annähernd berechnet (Konzentration in Mol/Liter):

$HgCl_2$	$HgCl^{\cdot}$	$H^{\cdot}$	Cl'	$Hg^{\cdot\cdot}$	$HgCl_4''$
$2{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$

---

[1]) Zur Zeit Fellow der Rockefeller Foundation in Oxford. [2]) Im folgenden ist zitiert: H. Fromherz und W. Menschick, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 1. 1929 mit I. H. Fromherz und W. Menschick, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 439. 1930 mit II. H. Diamond und H. Fromherz, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 289. 1930 mit III. H. Fromherz und Kun-Hou Lih, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 321. 1931 mit IV. [3]) Vgl. A. Seidell, Solubilities of inorg. and org. compounds. Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen. Fr. Flöttmann, Z. anal. Ch. **73**, 1. 1928. [4]) R. Luther, Z. physikal. Ch. **47**, 107. 1904. [5]) H. Ley, Z. physikal. Ch. **30**, 193. 1899. H. Ley und W. Fischer, Z. anorg. Ch. **82**, 329. 1913. [6]) H. Morse, Z. physikal. Ch. **41**, 709. 1902.

Sherill[1]) berechnet für die Zusammensetzung von Mercurihalogenidlösungen folgende Werte (Konzentration in Mol/Liter):

	$Hal = Cl$	$Hal = Br$	$Hal = J$
$HgHal_2$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
$HgHal^{\cdot} = Hal'$ . . .	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$
$Hg^{\cdot\cdot}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-13}$
$HgHal_4''$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-14}$

Nach Bourion und Rouyer[2]) ist in der $HgCl_2$-Lösung auch noch eine Molekülassoziation zu berücksichtigen, d. h. ein Gleichgewicht:

$$n\,HgCl_2 \rightleftarrows (HgCl_2)_n.$$

Auf Grund einer genauen Bestimmung der Verteilungsverhältnisse von Mercurichlorid im System Wasser—Benzol und einer Neuberechnung der Resultate von Kahlenberg[3]), Landsberger[4]), Beckmann[5]) und Biltz[6]), welche an $HgCl_2$ ebullioskopische und kryoskopische Messungen von Verteilungsverhältnissen gemacht hatten, nahm Linhart[7]) das folgende Gleichgewicht an:

$$2\,HgCl_2 \rightleftarrows Hg_2Cl_4 = Hg\ (HgCl_4),$$

und zwar sollen vorhanden sein: bei der

Temperatur . . . . 0° C 25° C 40° C 100° C

an assoziiertem Hg_2Cl_4 in gesättigter Lösung

in Gewichtsprozenten . . . . . 6·07 12·65 17·67 55·00.

Es ist durch viele Beobachtungen festgestellt worden, dass sich Mercurihalogenide mit den Ionen der Halogene, z. B. in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen, zu komplexen Anionen vereinigen. So wusste man schon lange[8]), dass Sublimat in Alkalichloridlösungen viel löslicher ist als in reinem Wasser. Le Blanc und Noyes[9]) vermuteten auf Grund von Bestimmungen der Gefrierpunktsänderungen, die durch Zusätze von $HgCl_2$ zu verdünnter Kaliumchloridlösung hervorgerufen werden, die Existenz der Komplexe $HgCl_2(Cl)'$,

[1]) M. S. Sherill, Z. physikal. Ch. **47**, 103. 1904. [2]) F. Bourion und E. Rouger, C. r. **177**, 54. 1923. [3]) L. Kahlenberg, J. physical Chem. **5**, 339. 1901. [4]) W. Landsberger, Z. anorg. Ch. **17**, 422. 1898. [5]) E. Beckmann, Z. physikal. Ch. **6**, 437. 1890. [6]) W. Biltz, Z. physikal. Ch. **40**, 185. 1902. [7]) G. A. Linhart, J. Am. chem. Soc. **37**, 258. 1915. [8]) M. L. Mialhe, Ann. Chim. et Physique (3) **5**, 169. 1842. [9]) M. Le Blanc und A. A. Noyes, Z. physikal. Ch. **6**, 385. 1890.

$(HgCl_2)(Cl_2)''$ und $HgCl_2(Cl)_3'''$. Auch ABEGG[1]) betonte auf Grund von Löslichkeitsbestimmungen von JANDER[2]) die Existenz von $HgHal_3'$. SHERILL[3]) hat sodann auf Grund von Messungen der EMK, der Gefrierpunktserniedrigung, der Löslichkeit und der Verteilungsverhältnisse Berechnungen über Komplexbildungskonstanten der Quecksilberhalogenide angestellt. Auf Grund seiner verschiedenartigen Messungen nimmt er an, dass das Komplexion $HgHal_4''$ am wahrscheinlichsten ist. Daneben ist nicht ausgeschlossen, dass auch das komplexe Anion $(HgHal_2)_2(Hal')_2$ in geringem Masse vorhanden ist.

Nach der alten Elektroaffinitätstheorie von ABEGG-BODLÄNDER[4]) und nach den neueren Vorstellungen von FAJANS[5]) ist anzunehmen, dass mit abnehmender Elektroaffinität, bzw. mit zunehmender Deformierbarkeit der Halogenionen, die Neigung zur Komplexbildung zunimmt. Demnach sollte die Komplexbildungskonstante von $HgCl_2$ über $HgBr_2$ zu HgJ_2 wachsen und tatsächlich gibt SHERILL als Mittelwerte an:

$$K = \frac{[HgCl_4'']}{[HgCl_2]\,[Cl']^2} \qquad \frac{[HgBr_4'']}{[HgBr_2]\,[Br']^2} \qquad \frac{[HgJ_4'']}{[HgJ_2]\,[J']^2}$$

$$90 \qquad 2{\cdot}8 \cdot 10^4 \qquad 7{\cdot}3 \cdot 10^5.$$

Die Abstufung der Werte der Dissoziations- oder Komplexbildungskonstante bedeutet nichts anderes als die relative Stabilität der komplexen Anionen.

Unter Benutzung der Daten von SHERILL zeigten SAND und BREEST[6]), dass im Falle von $HgCl_2$ den Komplexen die Formel $HgCl_3'$ und nicht $HgCl_4''$ zuzuschreiben ist, und DRUCKER[7]) bestätigte dies unter Anführung neuer elektromotorischer Messungen.

LINHART[8]) kam nach der kritischen Durchsicht von früheren Ergebnissen zum Schluss, dass in den Lösungen mehrere Assoziationsprodukte nebeneinander im Gleichgewicht vorkommen, wie $HgCl_3'$, Hg_2Cl_5', Hg_2Cl_6'' und schliesslich als halogenreichster Komplex $HgCl_4''$.

JOB[9]) hat mit einer spektrographischen Methode die Komplexbildung der Quecksilberhalogenide untersucht. Seine Versuche sprechen ebenfalls für die Existenz von $HgHal_4''$.

---

[1]) R. ABEGG, Z. Elektrochem. 8, 688. 1902. [2]) Dissertation, Breslau 1902. [3]) M. S. SHERILL, Z. physikal. Ch. **43**, 705. 1903. [4]) R. ABEGG und G. BODLÄNDER, Z. anorg. Ch. **20**, 452. 1899. [5]) K. FAJANS, Naturw. **11**, 165. 1923; Z. Krist. **66**, 321. 1928; Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928. [6]) J. SAND und F. BREEST, Z. physikal. Ch. **59**, 424. 1907. [7]) C. DRUCKER, Z. Elektrochem. **18**, 236. 1912. [8]) G. A. LINHART, J. Am. chem. Soc. **38**, 1272. 1916. [9]) P. JOB, C. r. **180**, 928, 1108, 1932. 1925; **182**, 1621. 1926. Ähnliche Versuche wurden auch von Y. SHIBATA und Mitarbeitern gemacht (Jap. J. Chem. Soc. **1**, 1. 1922; **2**, 109. 1926; **4**, 131, 147. 1928).

Neuerdings haben Braune und Engelbrecht[1]) den Raman-Effekt der Mercurihalogenide in wässeriger Kaliumhalogenidlösung untersucht. Ihre Versuche weisen darauf hin, dass in den Mischungen von Quecksilberchlorid und Kaliumchlorid in Wasser nur Komplexionen von einer einheitlichen Zusammensetzung vorkommen.

II. Allgemeines über die Untersuchung.

a) Plan.

Die oben aufgeführten Ergebnisse früherer Untersuchungen lassen sich durch systematische Lichtabsorptionsmessungen ergänzen, insbesondere hinsichtlich der Frage nach der Zahl der verschiedenen Assoziationsprodukte und der zwischen ihnen bestehenden Gleichgewichte. Zur Untersuchung und Analyse der Systeme wurden ganz analog zu den früheren entsprechenden Untersuchungen (vgl. insbesondere IV) die Absorptionskurven der Quecksilberhalogenide in wässeriger Lösung und in Alkalihalogenidlösungen unter grosser Variation der Konzentrationsverhältnisse gemessen und mit den Absorptionskurven der Ionen verglichen. Die Absorption des *Hg*-Ions folgt aus der Absorptionskurve von $Hg(ClO_4)_2$-Lösung in Wasser. Für die Überlegungen gelten die gleichen Voraussetzungen, wie sie in IV (auf S. 327) beschrieben worden sind.

b) Herstellung der Salze und Lösungen.

Die Herstellung von *KCl*, *LiCl*, *KBr*, *LiBr* und *KJ* wurde schon früher beschrieben[2]).

$Hg(ClO_4)_2$: Das Salz $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ wurde im hiesigen Laboratorium von W. Geffcken hergestellt[3]) und von uns nochmals aus Wasser umkristallisiert, bis auch bei Zusatz von viel Wasser nicht mehr die geringste Trübung auftrat. Die Lösung war vollständig halogenidfrei.

$HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 wurden im hiesigen Laboratorium von Th. v. Hirsch[4]), absoluter aldehydfreier Alkohol von Herrn Dr. A. Spassow dargestellt.

Die Herstellung der reinen Alkalihalogenidlösungen und die Bestimmung der Molkonzentration (Mol/Liter) erfolgte in der gleichen Weise wie früher (siehe oben) beschrieben war. Die Ermittlung der molaren Konzentration der $Hg(ClO_4)_2$-Lösung erfolgte durch gravimetrische Bestimmung von $Hg^{\cdot\cdot}$ als *Hg* in einer gewogenen Menge Lösung und durch Dichtemessung bei 22° bis 23°. Zur Herstellung der $HgHal_3'$-Lösung in Wasser, in Alkalihalogenidlösung und in Alkohol wurden abgewogene Mengen von festem, bei Zimmertemperatur im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknetem $HgHal_2$ in einer gewogenen Menge von Lösungsmitteln

---

[1]) H. Braune und G. Engelbrecht, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 409. 1931; **10**, 1. 1930. [2]) I: S. 9; II: S. 443. [3]) Näheres vgl. W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. [4]) Th. v. Hirsch, Diss., München 1928.

gelöst und hernach wurde die Dichte bestimmt. Bei allen Gehaltsbestimmungen wurde eine Fehlergrenze von 0·1 bis 0·5 % eingehalten. Die verdünnteren Lösungen wurden aus den konzentrierten Urlösungen volumetrisch hergestellt.

Bemerkung zur Lösung von HgJ_2 im KJ.

Alle Lösungen waren farblos mit Ausnahme der konzentrierten Lösung von HgJ_2 in KJ. Wir haben fünf solche Lösungen gemacht:

	HgJ_2 Mol/Liter	KJ Mol/Liter	
		5·1087	farblos
		3·421	farblos
(1)	0·001206	5·1087	farblos
(2)	0·1012 .	5·1087	sehr gelb
(3)	0·119	5·1087	ganz schwach gelblich
(4)	0·001505	3·421	farblos
(5)	0·4909	1·0263	fast farblos.

Lösung (2) wurde nicht benutzt. Es zeigte sich, dass die spontane Gelbfärbung der KJ-Lösung beim Einbringen von festem HgJ_2 nicht etwa auf der Bildung eines farbigen Hg-Komplexes beruht, sondern durch den am HgJ_2-Pulver adsorbierten Sauerstoff verursacht wird (Bildung von J_3', erkennbar am Absorptionsspektrum). Wenn man nämlich das feste Salz im Exsiccator durch dreimaliges Evakuieren und durch Spülen mit sauerstofffreiem Stickstoff vom adsorbierten Sauerstoff möglichst weitgehend befreit und die Lösung unter Abschluss von Sauerstoff herstellt, so sind die Lösungen (3) und (5) trotz des grossen Gehaltes an HgJ_2 nur ganz schwach gelblich gefärbt (vgl. obenstehende Zusammenstellung).

III. Messungen.

a) Die Extinktionskurven der Quecksilberhalogenide in Wasser.

In der Tabelle 1 sind die Konzentrationen, Figuren- und Kurvennummern der untersuchten Quecksilberhalogenidlösungen zusammengestellt. Beigefügt sind die Löslichkeiten für 22·5° (intrapoliert). Zum Vergleich wurde $HgBr_2$ und HgJ_2 in alkoholischer Lösung (Scheibe und Mitarbeiter[1])) und in Dampfform (Butkow[2])) in die Tabelle 1 mit aufgenommen.

Ein Blick auf die Kurven[3]) in Fig. 1 und 2 zeigt, dass bei den Wellenlängen > 190 mμ $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 in Wasser nur je eine

[1]) G. Scheibe, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. E. Lederle, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 121. 1930. [2]) K. Butkow, Z. Physik **71**, 678. 1931. [3]) In den Fig. 1, 2, 5, 6 und 7 wurden mit Rücksicht auf die Übersichtlichkeit die Messpunkte für die Absorptionskurven nicht eingetragen. Die Anordnung und Genauigkeit der Messpunkte ist jedoch aus den Fig. 3 und 4 und aus den Figuren der Abhandlung IV zu ersehen, die in ganz entsprechender Weise gewonnen wurden.

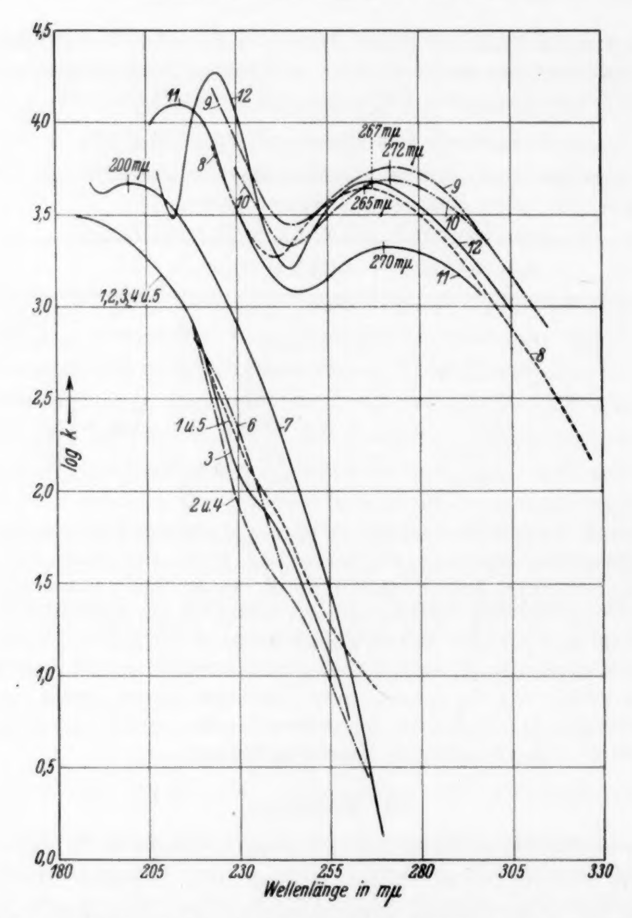


Fig. 1. $Hg^{\cdot\cdot}$, Quecksilberchlorid und -jodid in wässeriger und alkoholischer Lösung.

1 – – – – $Hg(ClO_4)_2$ in Wasser. Urlösung $c = 2·015$ Mol/Liter.
2 –·–·– $Hg(ClO_4)_2$ „ „ 1 : 100 $c = 0·02015$ „
3 ——— $Hg(ClO_4)_2$ „ „ 1 : 2 mit $HClO_4$ $c = 1·008$ Mol/Liter.
4 –··–·– $Hg(ClO_4)_2$ „ „ 1 : 20 „ $HClO_4$ $c = 0·1008$ „
5 – – – – $Hg(ClO_4)_2$ „ „ 1 : 200 „ $HClO_4$ $c = 0·01008$ „
6 –·····– HgO in Wasser; $c = 0·0002577$ Mol/Liter.
7 ——— { $HgCl_2$ „ „ Urlösung $c = 0·225$ Mol/Liter.
$HgCl_2$ „ „ 1 : 10 $c = 0·0225$ „
$HgCl_2$ „ „ 1 : 100 $c = 0·00225$ „ }
8 – – – { HgJ_2 „ „ Urlösung $c = 0·0001056$ „
HgJ_2 „ „ 1 : 10 $c = 0·00001056$ „ }
9 –·–·– HgJ_2 „ Alkohol. Urlösung $c = 0·003285$ „
10 –··–··– HgJ_2 „ „ 1 : 25 $c = 0·0001314$ „
11 ——— HgJ_2 „ „ (Scheibe u. Lederle).
12 ——— HgJ_2 „ Dampf (Butkow).

Absorptionsbande besitzen (Kurven 7, 8 in Fig. 1; 1 in Fig. 2; vgl. auch Tabelle 1). Die Bandenmaxima liegen für $HgCl_2$ bei 200 mμ, für $HgBr_2$ bei 226 mμ und für HgJ_2 bei 265 mμ. Bei Verminderung der Konzentration werden die Banden nicht merklich verändert, weder in

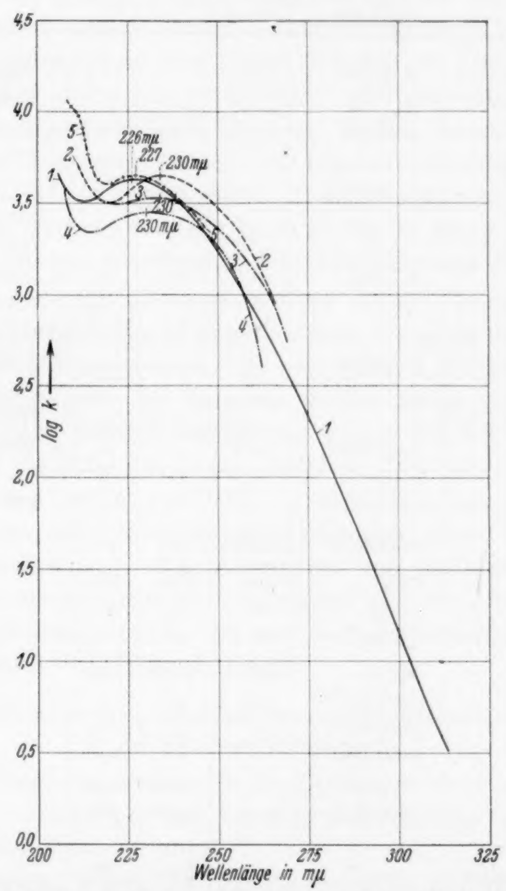


Fig. 2. Quecksilberbromid in wässeriger und in alkoholischer Lösung.

1 ———	$HgBr_2$ in Wasser.	Urlösung	$c = 0{\cdot}0149$	Mol/Liter.
	$HgBr_2$ „ „	1 : 10	$c = 0{\cdot}00149$	„
	$HgBr_2$ „ „	1 : 100	$c = 0{\cdot}000149$	„
	$HgBr_2$ „ „	1 : 1000	$c = 0{\cdot}0000149$	„
2 – – – –	$HgBr_2$ „ abs. Alkohol.	Urlösung	$c = 0{\cdot}004057$	„
3 – · – · –	$HgBr_2$ „ „ „	1 : 25	$c = 0{\cdot}0001623$	„
4 – ·· – ·· –	$HgBr_2$ „ „ „	(Scheibe u. Lederle).		
5 – + – +	$HgBr_2$ „ „ Dampf.	(Butkow).		

Tabelle 1.

Salz	Konzentration der Lösung in Mol/Liter	Konzentration der gesättigten Lösung	log k_{max}	λ_{max} in $m\mu$	Bemerkung	Figur	Kurve
$Hg(ClO_4)_2$	1. 2·189	—	—	—	1. Zugabe eines Tropfens $HClO_4$		
—	2. 2·015	—	—	—	2. 2 cm³ $HClO_4$ in 100 cm³ Lösung	1	1
—	3. 0·02015	—	—	—	3. 1 : 100 Verdünnung von (2) mit H_2O	1	2
—	4. 1·008	—	—	—	4. Verdünnung von (2) mit H_2O und $HClO_4$	1	3
—	5. 0·1008	—	—	—	5. Verdünnung von (4) mit H_2O und $HClO_4$	1	4
—	6. 0·01008	—	—	—	6. Verdünnung von (5) mit H_2O und $HClO_4$	1	5
HgO	0·0002577	0·00025	—	—	—	1	6
$HgCl_2$ (Urlösung)	0·225	0·252	3·69	200	—		
1 : 10	0·0225	—	—	—	—	1	7
1 : 100	0·00225	—	—	—	—		
$HgBr_2$ (Urlösung)	0·0149	0·017	3·652	226	—		
1 : 10	0·00149	—	—	—	—		
1 : 100	0·000149	—	—	—	—	2	1
1 : 1000	0·0000149	—	—	—	—		
$HgBr_2$ in C_2H_5OH Urlösung	0·004057	—	3·644	234	—	2	2
$HgBr_2$ in C_2H_5OH 1 : 25	0·0001623	—	3·540	234	—	2	3
$HgBr_2$ in C_2H_5OH (Scheibe u. Lederle)	—	—	3·45	230	—	2	4
$HgBr_2$ in Dampf (Butkow)	—	—	—	227	—	2	5
HgJ_2 (Urlösung)	0·0001056	0·00013	3·664	265	—		
1 : 10	0·00001056	—	3·664	265	—	1	8
HgJ_2 in C_2H_5OH Urlösung	0·003285	—	3·75	272	—	1	9
HgJ_2 in C_2H_5OH 1 : 25	0·0001314	—	3·68	272	—	1	10
HgJ_2 in C_2H_5OH (Scheibe und Lederle)	—	—	3·35	270	—	1	11
HgJ_2 in Dampf (Butkow)	—	—	—	267	—	1	12

der Höhe noch in der spektralen Lage und Form. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den qualitativen Messungen von LEY und FISCHER[1]). Aber ihre Messungen zeigten kein Bandenmaximum für $HgBr_2$. Die schwache Bande bei 360 mμ, die sie für HgJ_2 in Alkohol gefunden haben, haben wir nicht bemerken können. Wahrscheinlich ist sie auf Verunreinigung durch J_2 zurückzuführen[2]).

Die Absorptionskurven von $HgBr_2$ und HgJ_2 in Alkohol (Kurven 2 und 3 in Fig. 2 und 9 und 10 in Fig. 1) sind gegenüber denen der wässerigen Lösung etwas nach längeren Wellen verschoben. Beim Verdünnen der Lösungen werden die Banden erniedrigt. Die von SCHEIBE und LEDERLE[3]) gemessenen Absorptionskurven für alkoholische Lösungen (Kurven 4 in Fig. 2, 11 in Fig. 1) liegen niedriger als unsere und differieren um einige mμ in der spektralen Lage.

Zur Gewinnung der Absorptionskurve der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen in Wasser wurden $Hg(ClO_4)_2$-Lösungen in verschiedenen Konzentrationen (Fig. 1, Kurven 1 bis 5) durchgemessen. Im entfernteren Ultraviolett fallen alle Kurven zusammen; bei längeren Wellen bildet sich unter gewissen Bedingungen (hohe Konzentration, Zusatz von sehr viel $HClO_4$) eine Bande mit variabler Stärke aus, die einem Assoziationsprodukt — vielleicht undissoziiertem $Hg(ClO_4)_2$ — angehören muss. Das allen Kurven gemeinsame Kurvenstück im entfernteren Ultraviolett ist den $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen zuzuordnen[4]). Die Absorption von HgO in wässeriger Lösung stimmt im entfernteren Ultraviolett mit der Absorption der von $Hg(ClO_4)_2$-Lösung überein, ist also auch im wesentlichen durch die abdissoziierten $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen bedingt.

b) Extinktionsmessungen an den Komplexlösungen von Quecksilberhalogenid in Alkalihalogenidlösungen.

Zur Untersuchung kamen die in Tabelle 2 bis 4 aufgeführten Mischlösungen. Beigefügt sind wiederum die Sättigungskonzentrationen der betreffenden Lösungen.

Im allgemeinen wurde als Alkalikomponente der Mischlösungen Kaliumhalogenid verwendet. Zur Erzielung besonders hoher Halogenionenkonzentrationen dienten ausserdem noch $LiCl$- und $LiBr$-Lösungen. Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 3 bis 7 aufgetragen.

---

[1]) H. LEY, Z. physikal. Ch. **30**, 193. 1899. H. LEY und FISCHER, Z. anorg. Ch. **82**, 329. 1913. [2]) Vgl. II: S. 452 und IV: S. 353. [3]) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. E. LEDERLE, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 121. 1930. [4]) Vgl. die Gewinnung der Eigenabsorption anderer Kationen: IV, S. 332, 357.

Sie haben eine ganz andere spektrale Lage als die Banden der Quecksilberhalogenide in Wasser und müssen den Halogenokomplexen zugeordnet werden, analog wie im Fall von $PbHal_2$ und $TlHal$ (vgl. Abhandlung IV, Abschn. IVd).

Aus den Kurven der Fig. 3 bis 7 und aus den Tabellen 2 bis 4 ist das folgende zu ersehen.

1. Mercurichlorid in Alkalichloridlösung. (Vgl. Fig. 3 und 4 und Tabelle 2.)

Beim Lösen von $HgCl_2$ in Alkalichloridlösung tritt eine neue Absorptionsbande bei 228·5 mμ auf. Sie ist den in diesen Lösungen auftretenden Komplexionen zuzuordnen. Mit wachsender Alkalichloridkonzentration wächst die komplexe Bande kontinuierlich, bei einer Konzentration von $c_{KCl} = 0·6992$ erreicht sie ihren Grenzwert (vgl. Fig. 3, Kurve 5); denn die Absorptionskurve für $c_{KCl} = 3·916$ Mol/Liter (Fig. 3, Kurve 1) und ebenso für $c_{LiCl} = 13·38$ Mol/Liter (Fig. 4, Kurve 1) haben die gleiche Höhe und spektrale Lage der Komplexbande. Hier ist also praktisch das gesamte $HgCl_2$ als Komplex gebunden und die Absorptionskurve stellt abzüglich der

Erklärung zu Fig. 3.

1	⊙	$HgCl_2 \cdot n\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·0006191$ Mol/Liter;	$c_{KC} = 3·916$ Mol/Liter.
1a	---	Analyse (Urlösung).		
2	×	$HgCl_2 \cdot n\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·0001238$ Mol/Liter;	$c_{KCl} = 0·783$ „
2a	---	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 5).		
3	△	$HgCl_2 \cdot n\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·00003095$ Mol/Liter;	$c_{KCl} = 0·1958$ „
3a	---	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 20).		
4	⊡	$HgCl_2 \cdot n\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·00001238$ Mol/Liter;	$c_{KCl} = 0·0783$ „
4a	---	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 50).		
5	⊙	$HgCl_2 \cdot 2\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·3470$ Mol/Liter;	$c_{KCl} = 0·6992$ „
6	△	$HgCl_2 \cdot 2\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·1387$ „	$c_{KCl} = 0·2797$ „
6a	---	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 2·5).		
7	×	$HgCl_2 \cdot 2\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·0694$ Mol/Liter;	$c_{KCl} = 0·1398$ „
7a	---	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 5).		
8	-⊙-	$HgCl_2 \cdot 2\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·0347$ Mol/Liter;	$c_{KCl} = 0·06992$ „
8a	---	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 10).		
9	⊡	$HgCl_2 \cdot 2\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·01387$ Mol/Liter;	$c_{KCl} = 0·02797$ „
9a	---	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 25).		
10	▽	$HgCl_2 \cdot 2\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·00694$ Mol/Liter;	$c_{KCl} = 0·01398$ „
10a	---	Analyse (Verdünnung von Ursprung 1 : 50).		
11	(·)	$HgCl_2 \cdot 2\,KCl$;	$c_{HgCl_2} = 0·00347$ Mol/Liter;	$c_{KCl} = 0·006992$ „
11a	---	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 100).		

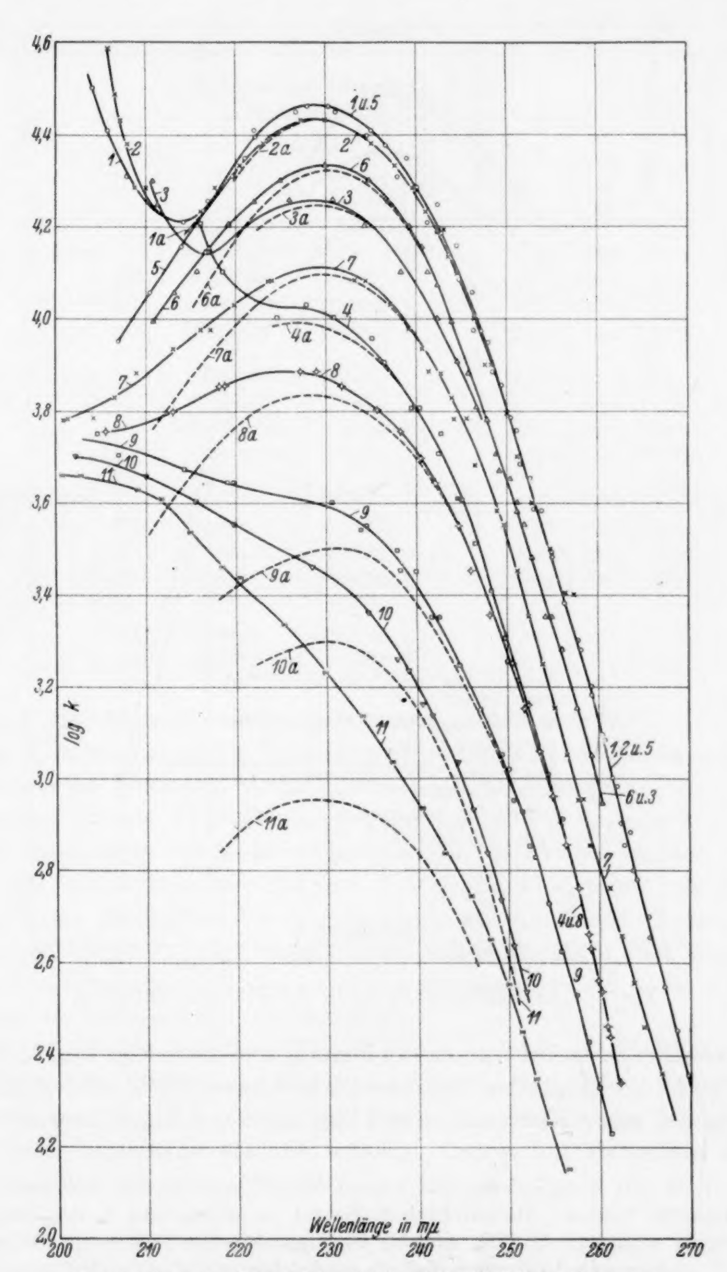


Fig. 3. Quecksilberchlorid in Alkalichloridlösung.

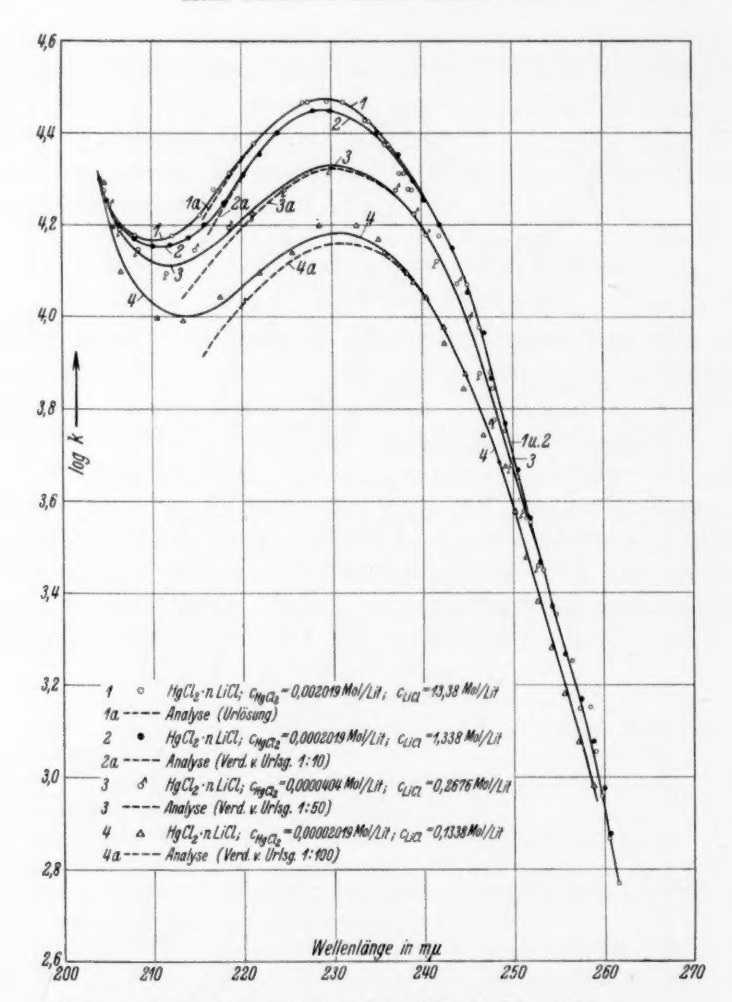


Fig. 4. Quecksilberchlorid in Alkalichloridlösung.

Chlorionenabsorption (vgl. Kurve 5 mit Kurve 1a in Fig. 3 und mit 1a in Fig. 4) die Extinktion des reinen Komplexes ($HgCl_3'$ oder $HgCl_4''$ [1])) dar [2]). Die ganze Kurvenschar von Fig. 3 und von Fig. 4 lässt sich aus

[1]) Ob den Komplexionen die Formel $HgHal_3'$ oder $HgHal_4''$ zukommt, soll dahingestellt bleiben. Da die letztere Formel im allgemeinen in der Literatur bevorzugt wird (vgl. S. 122), so wird im folgenden der Einfachheit halber für alle Komplexe zur Abkürzung $HgHal_4''$ geschrieben. [2]) Für die Kurve 5 in Fig. 3 war es nicht nötig, die Chlorionenabsorption abzuziehen, denn die Lösung

Tabelle 2.

Salz		Konzentration d. Lösung in Mol/Liter		Sättigungskonzentration an $HgCl_2$	$\log k_{max}$	λ_{max} in mμ	Assoziation % $HgCl_4''$	Fehlergrenze in Proz. d. Assoziationsgrades	Figur	Kurve
		$HgCl_2$	Alkalichlorid							
$HgCl_2 \cdot n\, LiCl$	Urlsg.	0·002019	13·38		4·464	228·5	100	1 bis 2	4	1
$n = 6640$	1 : 10	0·0002019	1·388		4·436	228·5	97·0	2 „ 4	4	2
	1 : 50	0·0000404	0·2676		4·324	228·5	71·9	2 „ 4	4	3
	1 : 100	0·00002019	0·1338		4·182	228·5	50·9	5 „ 7	4	4
$HgCl_2 \cdot n\, KCl$	Urlsg.	0·0006191	3·916		4·464	228·5	100	1 „ 2	3	1
$n = 6327$	1 : 5	0·0001238	0·783		4·432	228·5	93·1	2 „ 4	3	2
	1 : 20	0·00003095	0·1958		4·255	228·5	60·7	2 „ 4	3	3
	1 : 50	0·00001238	0·0783		4·024	227·5	33·9	5 „ 7	3	4
$HgCl_2 \cdot n\, KCl$	Urlsg.	0·3470	0·6992	fast gesättigt	4·464	228·5	100·0	1 „ 2	3	5
$n = 2·015$	1 : 2·5	0·1387	0·2797		4·333	228·5	74·3	2 „ 4	3	6
	1 : 5	0·0694	0·1398		4·112	229	42·8	3 „ 5	3	7
	1 : 10	0·0347	0·06992		3·907	226	23·5	5 „ 7	3	8
	1 : 25	0·01387	0·02797		—	—	10·9	5 „ 9	3	9
	1 : 50	0·00694	0·01398		—	—	6·8	6 „ 10	3	10
	1 : 100	0·00347	0·006992		—	—	3·1	8 „ 12	3	11

den beiden Absorptionskurven der zwei Komponenten $HgCl_2 + 2\,Cl'$ und $HgCl_4''$ in verschiedenen Mengenverhältnissen allein zusammensetzen, wie aus der Form und der spektralen Lage der Analysenkurven (Fig. 3, Kurven 1a bis 11a; Fig. 4, Kurven 1a bis 4a) hervorgeht. Diese wurden analog, wie in der Abhandlung IV, S. 339 beschrieben wurde, durch Subtraktion der Cl-Ionen- und $HgCl_2$-Absorption von der gemessenen Extinktionskurve gewonnen; sie stellen die Extinktionskurven $\log (k \cdot c_{\text{Komplex}})$ des Quecksilberkomplexes in den Lösungen mit verschiedener Alkalichloridkonzentration dar (vgl. auch Abschn. IIIc der vorliegenden Abhandlung).

Ein Kationeneinfluss ($Li^{\cdot}$, $K^{\cdot}$) auf die Lage des Gleichgewichtes oder auf die Gestalt der Kurven ist nicht zu bemerken. Neue Komplexarten, die sich durch das Erscheinen von neuen Absorptionsbanden bemerkbar machen müssten, treten mit steigender Alkalichloridkonzentration nicht auf.

---

hat die molare Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot 2\,KCl$. Wäre der Komplex nicht $HgCl_4''$, sondern $HgCl_3'$, so würde das die Kurve 5 und die Analysenkurve 1a in Fig. 3 ebenso wie Kurve 1a in Fig. 4 nur unmerklich modifizieren (vgl. S. 123).

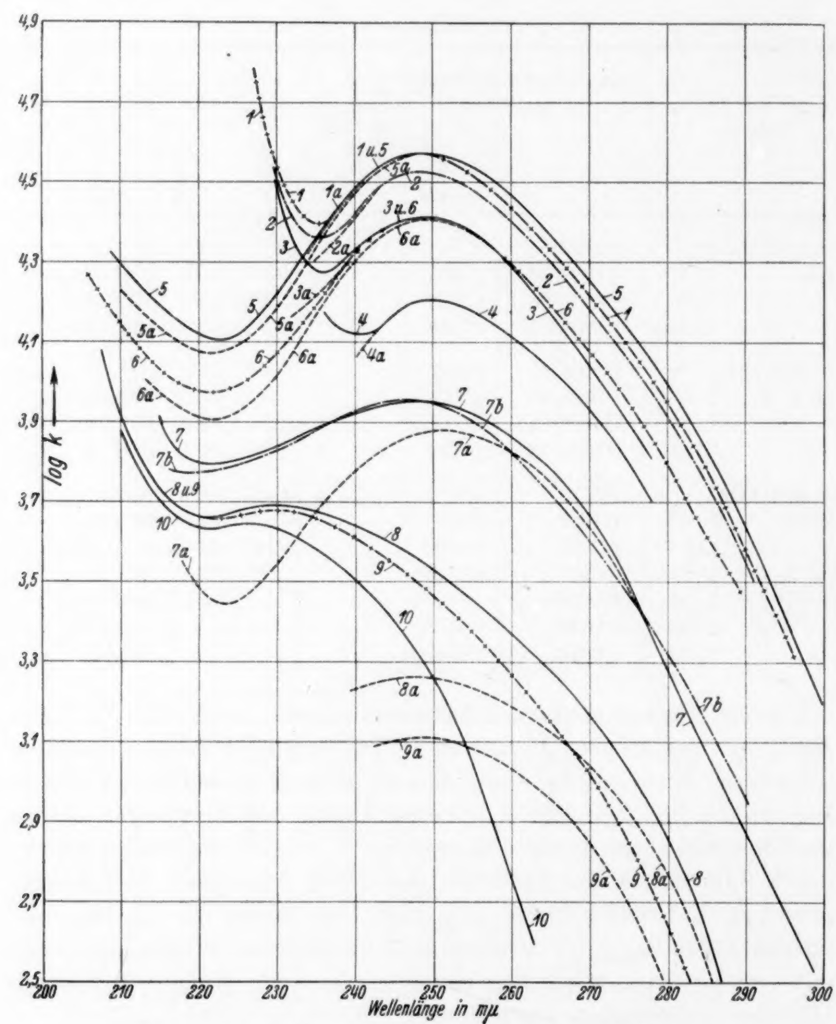


Fig. 5. Quecksilberbromid in Alkalibromidlösung.

1 −+− $HgBr_2 \cdot n\ LiBr$; $c_{HgBr_2} = 0{\cdot}001998$ Mol/Liter; $c_{LiBr} = 11{\cdot}99$ Mol/Liter.
1a ····· Analyse (Urlösung).
2 −·− $HgBr_2 \cdot n\ LiBr$; $c_{HgBr_2} = 0{\cdot}00001998$ Mol/Liter; $c_{LiBr} = 0{\cdot}1199$ Mol/Liter.
2a ––– Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 100).
3 —— $HgBr_2 \cdot n\ LiBr$; $c_{HgBr_2} = 0{\cdot}00000999$ Mol/Liter; $c_{LiBr} = 0{\cdot}05995$ Mol/Liter.
3a ––– Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 200).
4 —— $HgBr_2 \cdot n\ LiBr$; $c_{HgBr_2} = 0{\cdot}000001998$ Mol/Liter; $c_{LiBr} = 0{\cdot}01199$ Mol/Lit.
4a ––– Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 1000).
5 —— $HgBr_2 \cdot 2\ KBr$; $c_{HgBr_2} = 0{\cdot}2071$ Mol/Liter; $c_{KBr} = 0{\cdot}4149$ Mol/Liter.
5a ––– Analyse (Urlösung).

Fortsetzung der Erklärung zu Fig. 5.

6 +−+ $HgBr_2 \cdot 2\,KBr$; c_{HgBr_2} = 0'02071 Mol/Liter; c_{KBr} = 0'04149 Mol/Liter.
6a −−− Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 10).
7 —— $HgBr_2 \cdot 2\,KBr$; c_{HgBr_2} = 0'002071 Mol/Liter; c_{KBr} = 0'004149 Mol/Liter.
7a −−− Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 100).
7b —·— Synthese.
8 —— $HgBr_2 \cdot 2\,KBr$; c_{HgBr_2} = 0'000518 Mol/Liter; c_{KBr} = 0'001037 Mol/Liter.
8a −−− Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 400).
9 −+− $HgBr_2 \cdot 2\,KBr$; c_{HgBr_2} = 0'0002071 Mol/Liter; c_{KBr} = 0'0004149 Mol/Liter.
9a −−− Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 1000).
10 −⊙− $HgBr_2 \cdot 2\,KBr$; c_{HgBr_2} = 0'00002071 Mol/Liter; c_{KBr} = 0'00004119 Mol/Liter.
(Verdünnung von Urlösung 1 : 10000).

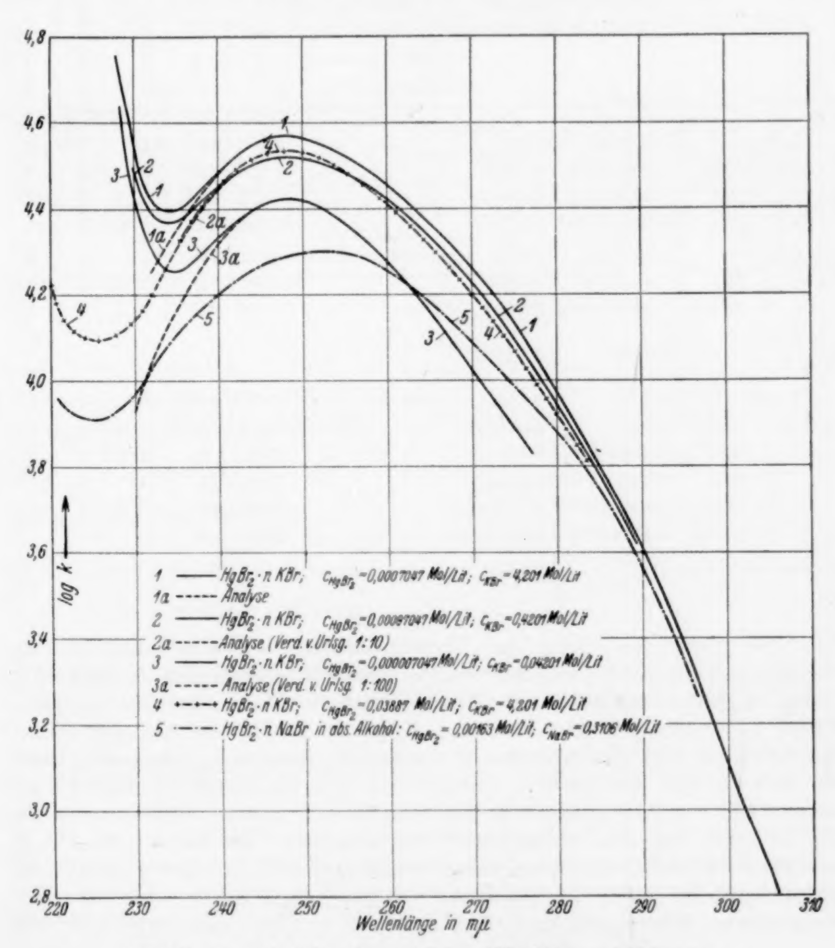


Fig. 6. Quecksilberbromid in Alkalibromidlösung.

2. Mercuribromid in Alkalibromid.
(Vgl. Fig. 5 und 6 und Tabelle 3.)

Für *Hg*-Bromkomplexe haben wir im wesentlichen die gleichen Verhältnisse vorgefunden wie bei den Chlorkomplexen. Das Absorptionsmaximum der Komplexbande liegt bei $\lambda_{max} = 248$ mμ. Die langsamere Abnahme der Komplexkonzentration mit wachsender Verdünnung zeigt, dass der Bromkomplex stabiler als Chlorkomplex ist.

Tabelle 3.

Salz	Konzentration der Lösung in Mol/Liter		Sättigungskonzentration bei 25° C in Mol/Liter		$\log k_{max}$	λ_{max} in mμ	Assoziation % $HgBr_4''$	Fehlergrenze in Proz. d. Assoziationsgrades	Figur	Kurve
	$HgBr_2$		$HgBr_2$	KBr						
$HgBr_2 \cdot n\, LiBr$	0·001998	11·99	—	—	4·570	248	100	1 bis 2	5	1
$n = 6000$ 1 : 100	0·00001998	0·1199	—	—	4·524	248	90·2	2 „ 4	5	2
1 : 200	0·00000999	0·05995	—	—	4·412	249	69·7	2 „ 4	5	3
1 : 1000	0·000001998	0·01199	—	—	4·204	250	48·0	2 „ 4	5	4
$HgBr_2 \cdot n\, KBr$	0·0007047	4·201	0·098	0·209	4·570	248	100	1 „ 2	6	1
$n = 5961$ 1 : 10	0·00007047	0·4201	—	—	4·520	248	95·5	2 „ 4	6	2
1 : 100	0·000007047	0·0420	—	—	4·420	248	72·4	2 „ 4	6	3
$HgBr_2 \cdot n\, KBr$ $n = 108$	0·03887	4·201	—	—	—	—	—	—	6	4
$HgBr_2 \cdot n\, KBr$	0·2071	0·4149	gesättigt	—	4·570	248·5	100	1 „ 2	5	5
$n = 2·003$ 1 : 10	0·02071	0·04149	—	—	4·412	248·5	69·6	2 „ 5	5	6
1 : 100	0·002071	0·004149	—	—	3·954	248	20·2	5 „ 7	5	7
1 : 400	0·000518	0·001037	—	—	3·690	230	9·1	8 „ 10	5	8
1 : 1000	0·0002071	0·0004149	—	—	3·680	230	4·8	10 „ 12	5	9
1 : 10000	0·00002071	0·00004149	—	—	3·646	226	—	—	5	10
$HgBr_2 \cdot n\, NaBr$ in abs. Alkohol $n = 191·5$	0·001623	0·3106	—	—	4·315	251	—	—	6	5

Zur Veranschaulichung der Übereinstimmung der Analysenkurven log $(k \cdot c_{Komplex})$ mit der Extinktionskurve des reinen Komplexes (Fig. 5, Kurve 5a) wurde im Falle der gemessenen Extinktionskurven 7 in Fig. 5 ausser der Analysenkurve 7a (Subtraktion der Bromion-, $HgBr_2$-Extinktion von den gemessenen Kurven) auch eine Absorptionskurve synthetisch konstruiert, indem auf Grund der nach der Höhe der Kurve 7a errechneten Komplexkonzentration und der Konzentrationen von $HgBr_2$ und der Br-Ionen die Kurve 7b aus den Extinktionskurven für Br-Ionen (vgl. Abhandlung I und II), für $HgBr_2$ (vgl. Kurve 1 in Fig. 2) und aus der Extinktionskurve des reinen Komplexes $HgBr_4''$ (vgl. Kurve 5a in Fig. 5) zusammengesetzt wurde; sie passt sich der gemessenen Kurve 7 innerhalb der Fehlergrenzen befriedigend an.

3. Mercurijodid in Alkalijodidlösung.
(Vgl. Fig. 7 und Tabelle 4.)

Auch bei den Jodkomplexen finden sich ähnliche Verhältnisse wie bei Chlor- und Bromkomplexen. Es treten hier zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max} = 323$ mμ und bei $\lambda_{max} = 267$ mμ auf[1]). Die beiden Maxima sind aber dem gleichen Komplex zuzuordnen; das geht daraus hervor, dass beide Maxima beim Verdünnen der Lösung in ganz gleichem Masse erniedrigt werden (vgl. Fig. 7, Kurven 6 bis 11).

Die Zusammensetzung des Systems aus nur **zwei** Komponenten, nämlich aus $HgJ_2 + 2KJ$ und HgJ_4'', ist bei der Kurvenschar der Fig. 7, Kurve 6 bis 9 insbesondere an dem Vorhandensein eines Schnitt-

Tabelle 4.

Salz	Konzentration der Lösungen in Mol/Liter		Sättigungskonzentration bei 25° C in Mol/Liter		$\log k_{max}$	λ_{max} in mμ	Assoziation % HgJ_4''	Fehlergrenze in Proz. d. Assoziationsgrades	Figur	Kurve
	HgJ_2	KJ	HgJ_2	KJ						
$HgJ_2 \cdot n\,KJ$ $n = 42{\cdot}94$	0·119	5·1087	0·25	0·5	4·370	323	—	—	7	4
$HgJ_2 \cdot n\,KJ$	0·001505	3·421	—	—	4·370	323	100	1 bis 2	7	1
$n = 2273$	0·0001505	0·3421	—	—	4·304	324	85·9	2 „ 4	7	2
	0·00001505	0·03422	—	—	4·236	321	73·5	2 „ 4	7	3
$HgJ_2 \cdot 2\,KJ$	0·5128	1·0263	gesättigt	—	4·370	323	100	1 „ 2	7	6
					4·512	267				
$HgJ_2 \cdot n\,KJ$; $n = 2{\cdot}045$	0·04909	0·1026	„	—	4·248	324	79·5	4 „ 6	7	7
					4·444	267				
$HgJ_2 \cdot n\,KJ$; $n = 2{\cdot}33$	0·004406	0·01026	„	—	4·065	321	50·5	5 „ 7	7	8
					4·265	265				
1 : 10	0·0004406	0·001026	„	—	—	—	—	—	7	9
$HgJ_2 \cdot n\,KJ$	0·00004224	0·002554	—	—	—	—	—	—	7	10
$n = 60{\cdot}46$ 1 : 10	0·000004224	0·0002554	—	—	—	—	—	—	7	11
$HgJ_2 \cdot n\,KJ$ $n = 0{\cdot}3966$	0·0000528	0·00002095	—	—	3·716	264	2·02	4 „ 6	7	12
$HgJ_2 \cdot n\,NaJ$ in abs. Alkohol; $n = 431$	0·001314	0·5661	—	—	4·284	329	—	—	7	5
					4·396	273	—	—		

[1]) Bei den Lösungen mit dem Konzentrationsverhältnis $HgJ_2 : KJ = 1 : 2273$ wird die bei kürzeren Wellenlängen gelegene Bande durch die Jodionenabsorption verdeckt und nur durch einen Wendepunkt angedeutet; sie tritt nach der Analyse deutlicher hervor (vgl. Kurven 1 bis 3 mit 1a bis 3a in Fig. 7).

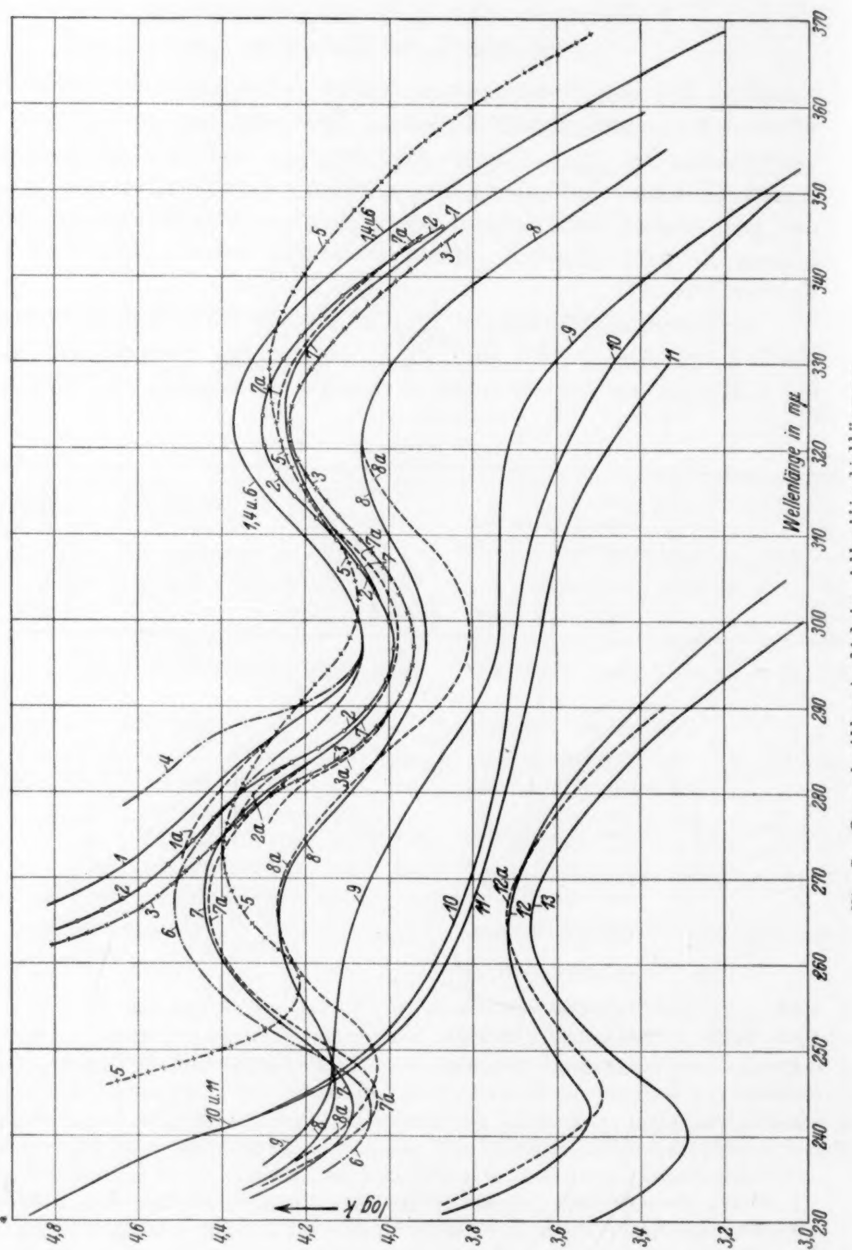


Fig. 7. Quecksilberjodid in Alkalijodidlösung.

punktes der Kurven (innerhalb der Fehlergrenze) bei $\lambda = 248$ mμ, $\log k = 4{\cdot}14$ zu erkennen; näheres über dieses Kriterium wurde in Abhandlung IV, Abschn. IVb ausgeführt.

Eine der Banden in der Komplexlösung von $HgJ_2 + 2\,KJ$, $\lambda_{max} = 267$ mμ, $\log k = 4{\cdot}51$ (vgl. Fig. 7, Kurven 6 und 7) kommt zufällig an die Stelle der HgJ_2-Bande $\lambda_{max} = 265$ mμ, $\log k = 3{\cdot}664$ zu liegen. Die Bande kann man aber nicht HgJ_2 zuschreiben, weil sie ja viel höher ist (vgl. Fig. 7, Kurven 13 mit 6 bis 8 und Tabelle 1 bis 4).

Die Stabilität des Quecksilberjodkomplexes ist, wie aus dem Verhalten der Absorptionskurven beim Verdünnen hervorgeht (sehr allmählicher Abbau der Komplexbande), grösser als diejenige des Chlor- und des Bromkomplexes.

Durch Addition der Extinktionen der verschiedenen in Betracht kommenden Lichtabsorptionsteilnehmer kann man wie beim Bromkomplex (vgl. S. 118) theoretische Kurven

Fig. 7. Quecksilberjodid in Alkalijodidlösung.

Erklärung zu Fig. 7.

Nr.	Linie	Lösung	c_{HgJ_2}		c	
1	——	$HgJ_2 \cdot n\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}001505$	Mol/Liter;	$c_{KJ} = 3{\cdot}421$	Mol/Liter.
1a	– – –	Analyse (Urlösung).				
2	–○–	$HgJ_2 \cdot n\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}0001505$	„	$c_{KJ} = 0{\cdot}3421$	„
2a	– – –	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 10).				
3	–×–	$HgJ_2 \cdot n\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}00001505$	„	$c_{KJ} = 0{\cdot}03421$	„
3a	– – –	Analyse (Verdünnung von Urlösung 1 : 100).				
4	–·–	$HgJ_2 \cdot n\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}119$	„	$c_{KJ} = 5{\cdot}1087$	„
5	+++	$HgJ_2 \cdot n\,NaJ$ in abs. Alkohol:	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}001314$	„	$c_{NaJ} = 0{\cdot}5661$	„
6	–··–	$HgJ_2 \cdot 2\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}5128$	„	$c_{KJ} = 1{\cdot}0263$	„
7	——	$HgJ_2 \cdot 2\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}04909$	„	$c_{KJ} = 0{\cdot}1026$	„
7a	– – –	Synthese.				
8	——	HgJ_2 $2\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}004406$	„	$c_{KJ} = 0{\cdot}01026$	„
8a	– – –	Synthese.				
9	——	$HgJ_2 \cdot 2\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}0004406$	„	$c_{KJ} = 0{\cdot}001026$	„
10	——	$HgJ_2 \cdot 60\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}00004224$	„	$c_{KJ} = 0{\cdot}002554$	„
11	——	$HgJ_2 \cdot 60\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}000004224$	„	$c_{KJ} = 0{\cdot}0002554$	„
12	——	$HgJ_2 \cdot n\,KJ$;	$c_{HgJ_2} = 0{\cdot}0000528$	„	$c_{KJ} = 0{\cdot}00002095$	„
12a	– – –	Synthese.				
13	——	HgJ_2 in Wasser.				

synthetisieren, die sich innerhalb der Fehlergrenze den gemessenen Kurven anpassen (vgl. Kurven 7a, 8a und 12a in Fig. 7).

c) Kurvenanalyse und quantitative Bestimmung des Assoziationsgrades in den Alkalihalogenid-Mercurihalogenidmischlösungen.

In den wässerigen Lösungen der Mercurihalogenide waren keine Analysen auszuführen, weil ja keine Dissoziationsprodukte in merklicher Menge bemerkbar auftraten. In Alkalihalogenidlösungen besteht dagegen ein Gleichgewicht $HgHal_2 + n\,Hal' \rightleftarrows HgHal''_{n+2}$ ($n = 1$ oder 2; vgl. S. 114). Um aus den Extinktionskurven der Mischlösungen diejenigen des Assoziationsproduktes selbst zu erhalten, müssen also die Extinktionskurven der Halogenionen und $HgHal_2$ gemäss dem Beer-Lambertschen Gesetz subtrahiert werden; eine quantitative Kurvenanalyse unter Bestimmung des Assoziationsgrades ist nur möglich unter der Voraussetzung, dass ein einheitliches Assoziationsprodukt auftritt, d. h. dass in allen in Betracht kommenden Verdünnungen die dem Assoziationsprodukt zukommenden Absorptionskurven die gleiche spektrale Lage und Form besitzen und somit Parallelverschiebungen der vorher ermittelten (vgl. S. 114) Extinktionskurve des reinen Komplexes darstellen. Dass diese Voraussetzung erfüllt ist, ist besonders deutlich bei den Chlor- und Bromkomplexen in Fig. 3 bis 6 (analysierte Kurven) zu sehen.

Zur Berechnung des Assoziationsgrades sind somit alle Grössen gegeben. Die Höhendifferenz der analysierten Extinktionskurven einer bestimmten Verdünnung gegenüber der Kurve des reinen Komplexes $\Delta \log k$ stellt den Logarithmus des Assoziationsgrades β in der betreffenden Verdünnung dar.

Von einer Wiedergabe der Formeln und einer Schilderung der praktischen Ausführung der Analysen wurde Abstand genommen, da das Verfahren eine sinngemässe Anwendung des bei der Analyse der Bleihalogenidgleichgewichte benutzten und in der Abhandlung IV, S. 339 beschriebenen Methode darstellt.

Zur Veranschaulichung für das Ausmass der Übereinstimmung wurden für einige Fälle mit dem errechneten Assoziationsgrad und der Extinktionskurve des reinen Komplexes synthetische Absorptionskurven konstruiert, die mit den entsprechenden gemessenen Kurven k zusammenfallen sollen (vgl. Fig. 5, Kurve 7b mit 7, Fig. 7, Kurven 7a, 8a und 12a mit 7 bzw. 8, bzw. 12).

Die Gleichungen wurden entwickelt unter der Annahme, dass der Komplex die in der Literatur bevorzugte Form $HgHal''_4$ und nicht $HgHal'_3$ (vgl. Abschn. I) besitzt. Für unsere Auswertung ist aber der Unterschied quantitativ unwesentlich,

da einerseits im Fall der *Br*- und *Cl*-Komplexe die Extinktionskoeffizienten der *Cl*- und *Br*-Ionen in dem für die Analyse massgebenden Gebiet relativ klein sind und andererseits bei dem Jodkomplex wegen der Kollision des zweiten Jodkomplexmaximums mit dem Maximum von HgJ_2 der Unterschied der Fehlergrenze nahekommt. Die unter Annahme der Form HgJ_4'' konstruierten synthetischen Kurven passen sich den gemessenen Kurven viel besser an als die mit der Form HgJ_3' nach einer entsprechenden Gleichung versuchsweise konstruierten. Wir möchten jedoch aus diesem letzten Ergebnis keine Entscheidung zwischen den Formen $HgHal_4''$ und $HgHal_3'$ treffen.

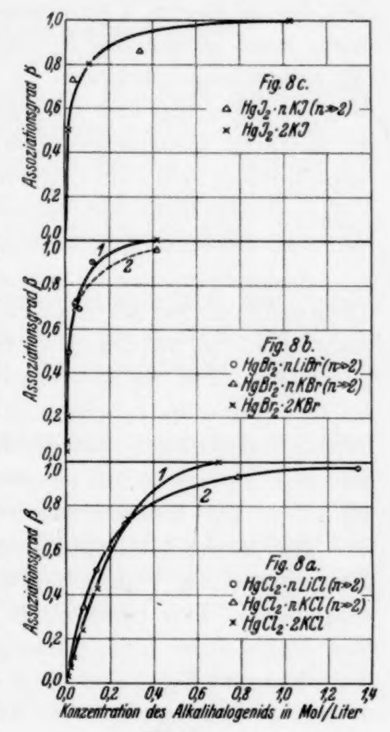


Fig. 8a—c.

Die aus den Kurvenanalysen gewonnenen Werte für den Assoziationsgrad in den komplexen Lösungen sind in den Tabellen 2, 3 und 4 an entsprechender Stelle zusammen mit der jeweiligen Fehlergrenze eingetragen und in der Fig. 8 enthalten, wo der Bruchteil an Assoziationsprodukten, $HgHal_4''$ (Assoziationsgrad $\beta = 1 - \alpha$), gegen die gesamte Konzentration des Alkalihalogenides aufgetragen ist. Die Kurven haben die nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwartende Form.

Die Kurven 1 für das Verhältnis $KHal : HgHal_2 = 2:1$ müssen gemäss dem Massenwirkungsgesetz steiler ansteigen und sich rascher dem Sättigungswert nähern als die Kurven 2, wo relativ wenig $HgHal_2$ in einem grossen Überschuss von *KHal* gelöst ist. Dass dem so ist, kann man besonders deutlich in Fig. 8a (vgl. Kurve 1 mit 2) erkennen. Die Kurve 2 der Fig. 8b ist nur gestrichelt gezeichnet, um anzudeuten, dass wir wegen der geringen Anzahl von Messpunkten die angezeichnete Lage der Kurve nicht mit Sicherheit vertreten können. Im Fall der Jodide in Fig. 8c wurde aus dem gleichen Grunde vom Durchlegen einer Kurve 2 überhaupt abgesehen. Die zunehmende Steilheit im Anstieg der Kurven in der Reihenfolge $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ lässt die wachsende Stabilität der Komplexe in dieser Reihenfolge erkennen.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

a) Wässerige Lösungen der Quecksilberhalogenide.

Die Ergebnisse des Abschn. III (vgl. Fig. 1 und 2) zeigen ohne weiteres, dass man die Absorptionskurven der Quecksilberhalogenide

unmöglich aus der Eigenabsorption von $Hg^{\cdot\cdot} + 2 Hal'$ zusammensetzen kann; es treten hier vielmehr ganz neue Absorptionsbanden auf. Weiter zeigen diese Banden praktisch keine Erniedrigung der Höhe und Veränderung in der spektralen Lage bei Verminderung der Konzentrationen. Dies spricht dafür, dass man es hier im wesentlichen mit einheitlichen Partikeln, undissoziierten Molekülen zu tun hat, was den in Abschn. I erwähnten früheren Untersuchungen entspricht, denn etwa vorhandene Spuren von $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen, Halogenionen oder *Hg*-Halogenokomplexionen in den auf S. 104 angegebenen Mengen würden unter den hier vorliegenden Bedingungen (relative Lage der in Betracht kommenden Absorptionsbanden) spektroskopisch nicht nachzuweisen sein; die Gegenwart von *Hg*-Halogenkomplexen würde sich in diesem Falle erst bei einer Konzentration von 0·1 bis 0·6 Molproz. an gelöstem Salz bemerkbar machen.

Andererseits kann man mit Bestimmtheit sagen, dass die von Linhart (vgl. S. 104) angenommene merkliche Polymerisation nicht stattfindet (bei 25° C sollten nach ihm über 12% zu $Hg(HgCl_4)$ assoziiert sein). Für die Existenz eines einheitlichen, wohl monomolekularen Zustandes spricht auch die weitgehende Übereinstimmung der Absorptionsspektren von $HgBr_2$ und HgJ_2 in wässerigen Lösungen mit den von Butkow[1]) gemessenen Dampfspektren (vgl. Kurve 8 mit 12 in Fig. 1 und 1 mit 5 in Fig. 2 und Tabelle 1).

Der kleine Unterschied zwischen den Maxima von $HgHal_2$ in Lösung und im Dampf ist wohl dem Lösungsmitteleinfluss zuzuschreiben[2]). Der Unterschied in der spektralen Lage der Banden von $HgBr_2$ bzw. HgJ_2: Absolute alkoholische Lösung—Dampf (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1 und 2) ist wesentlich grösser als der Unterschied: Wässerige Lösung—Dampf. Allerdings tritt bei den Banden in alkoholischer Lösung bei der Verminderung der Konzentration eine Er-

[1]) K. Butkow, Z. Physik **71**, 678. 1931. Aus den Angaben von Butkow sind die absoluten Werte der Absorptionskoeffizienten nicht zu ersehen. Seine Kurven wurden daher zum Vergleich willkürlich in vertikaler Richtung soweit verschoben, dass die Maxima der Absorptionsbanden in der Höhe mit den wässerigen Lösungskurven in Übereinstimmung kamen. [2]) Vgl. Abhandlung IV, S. 364. Dort wurde gezeigt, dass die Banden, die beim Lösen vom Thallohalogenid in Alkalihalogenidlösungen auftreten, nicht mit den Absorptionsbanden der gasförmigen Thallohalogeniden übereinstimmen; das spricht gegen das Vorhandensein von undissoziiertem Thallohalogenid in diesen Lösungen, und weist auf eine Assoziation zu Halogenokomplexionen hin.

niedrigung (Kurve 11 und 12 in Fig. 1 und Kurve 3 und 4 in Fig. 2) der Bandenhöhe ein. Es lässt sich daher hier nicht mit Sicherheit behaupten, dass die Absorptionskurven für die alkoholischen Lösungen im wesentlichen den $HgHal_2$-Molekülen zuzuordnen sind; vielleicht sind hier Assoziationsprodukte — wie $Hg(HgCl_4)$ — in höherer Konzentration als in wässerigen Lösungen vorhanden.

b) Komplexe Lösungen der Quecksilberhalogenide im Alkalihalogenidlösungen.

Das Ergebnis, dass in den komplexen Lösungen ein einziges Assoziationsprodukt nach der Gleichung $HgHal_2 + n\,Hal' \rightleftarrows HgHal''_{n+2}$ ($n = 1$ oder 2) vorherrschend ist, setzt das System in Parallele zu dem früher (Abhandlung IV, S. 338) in ähnlicher Weise untersuchten System: $Pb^{\cdot\cdot} + Hal' \rightleftarrows PbHal^{\cdot}$ in den wässerigen Lösungen der Bleihalogenide.

Das Ergebnis steht auch in Übereinstimmung mit den Resultaten von Braune und Engelbrecht über die Raman-Frequenzen entsprechender Lösungen (vgl. S. 106), die ebenfalls nur auf einen e i n h e i t l i c h e n Komplex hinweisen.

Das vorliegende System unterscheidet sich wesentlich von dem auf den ersten Blick ähnlichem System der komplexen Lösung von Bleihalogenid in Alkalihalogenid (vgl. Abhandlung IV, S. 345) insofern, als wir es dort mit einem k o n t i n u i e r l i c h e n Übergang von $PbHal^{\cdot}$ über irgendwelche Zwischenkomplexe zu den koordinativ gesättigten Grenzkomplexen $PbHal''_4$ zu tun hatten.

Auf Grund einer Gleichung

$$\frac{[HgHal''_4]}{[HgHal_2][Hal']^2} = K_{\text{scheinbar}}$$

lassen sich „scheinbare Gleichgewichtskonstanten“ bestimmen, die mit steigender Konzentration zunehmen sollen, da die Aktivitätskoeffizienten mit steigender Konzentration fallen und ihr Produkt im Zähler den Nenner überwiegt.

Eine rechnerische Auswertung der in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgeführten Resultate für den Assoziationsgrad zeigt eine in der Grössenordnung befriedigende Übereinstimmung mit den von Sherill (vgl. S. 105) berechneten Gleichgewichtskonstanten. Zur Beurteilung seien vergleichbare Werte gegenübergestellt. Es ist $K_{\text{scheinbar}}$ für:

	$\frac{[HgCl_4'']}{[HgCl_2][Cl']^2}$	$\frac{[HgBr_4'']}{[HgBr_2][Br']^2}$	$\frac{[HgJ_4'']}{[HgJ_2][J']^2}$
bei uns:	116 ($c = 0{\cdot}1398$)	$1{\cdot}4 \cdot 10^4$, ($c = 0{\cdot}04149$)	$1{\cdot}1 \cdot 10^5$, ($c = 0{\cdot}1026$)
bei Sherill:	90 bis 97 ($c = 0{\cdot}25$)	$2{\cdot}8 \cdot 10^4$, ($c = 0{\cdot}5$)	$7{\cdot}3 \cdot 10^5$, ($c = 0{\cdot}2$).

c bedeutet die Alkalihalogenidkonzentration in Mol/Liter.

Das Steigen der Gleichgewichtskonstanten in der Reihenfolge $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ zeigt die wachsende Stabilität der Komplexe in der gleichen Reihenfolge an, wie sie ja auch aus den Kurven der Fig. 8 hervorgeht.

c) Beziehungen zwischen den ultravioletten Banden und den Raman-Frequenzen.

Braune und Engelbrecht (vgl. S. 43) haben eine einfache Beziehung zwischen den Raman-Frequenzen $\Delta\nu = \nu'$ von $HgHal_4''$ und von $HgHal_2$ gefunden. Es ist nämlich das Verhältnis $\frac{\nu'\ (HgHal_4'')}{\nu'\ (HgHal_2)}$ für alle drei Halogenide ungefähr gleich (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Salz	Lösungsmittel	Raman-Frequenz $\Delta\nu = \nu'$ cm^{-1}	Absorptionsbandemaxima λ_{max} in $m\mu$	Absorptionsbandemaxima ν_{max} in cm^{-1}	Raman-Frequenz $\frac{\nu'_{HgHal_4''}}{\nu'_{HgHal_2}}$	Absorptionsbefund $\frac{\nu_{max}\ (HgHal_4'')}{\nu_{max}\ (HgHal_2)}$
$HgCl_2$	Essigester	331				
	Wasser	320	200	50000	0·83	0·88
$HgBr_2$	Essigester	205			0·81	
	Wasser		226	44250		0·91
	Abs. Alkohol		234	42730		0·93
HgJ_2	Wasser		265	37740	0·82	1·0 (II) 0·83 (I)
	Abs. Alkohol	150	272	36760		1·0 (II) 0·83 (I)
K_2HgCl_4	Wasser	266	228·5	43760		
K_2HgBr_4	Wasser	166	248	40320		
	Abs. Alkohol		251	39840		
K_2HgJ_4	Wasser	126	267	37450 (II)		
			323	30960 (I)		
	Abs. Alkohol		273	36630 (II)		
			329	30395 (I)		

Wir finden nun bei den ultravioletten Absorptionsbanden der Quecksilberhalogenide und der Halogenkomplexe für $\frac{\nu_{max}\ (HgHal_4'')}{\nu_{max}\ (HgHal_2)}$ ungefähr die gleiche Beziehung, wie aus der letzten Spalte der Tabelle 5 hervorgeht (ν_{max} stellen die Frequenzen der Absorptionsmaxima dar).

V. Zusammenfassung.

1. Zur Untersuchung der Dissoziations- und Assoziationsverhältnisse der Quecksilberhalogenide in Lösung wurden die Absorptionskurven folgender Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und von Konzentrationsverhältnissen quantitativ gemessen:

a) Einfache wässerige Lösungen:

$$Hg(ClO_4)_2;\ HgO;\ HgCl_2;\ HgBr_2;\ HgJ_2.$$

b) Komplexe Lösungen (in Wasser):

$$HgCl_2 + LiCl;\ HgCl_2 + KCl;$$
$$HgBr_2 + LiBr;\ HgBr_2 + KBr;$$
$$HgJ_2 + KJ.$$

c) Einfache Lösungen in absolutem Alkohol:

$$HgBr_2;\ HgJ_2.$$

d) Komplexe Lösungen in absolutem Alkohol:

$$HgBr_2 + NaBr;\ HgJ_2 + NaJ.$$

2. Die wässerigen Mercurihalogenidlösungen erwiesen sich in allen Konzentrationen und Verdünnungen (bis 1:1000) als praktisch undissoziiert; auch irgendeine Assoziation (Polymerisation) von $HgHal_2$ in Abhängigkeit von der Konzentration ist aus unseren Absorptionsmessungen nicht zu ersehen.

3. In alkoholischen Lösungen sind die Bandenmaxima von $HgHal_2$, verglichen mit den wässerigen Lösungen, in allen Fällen nach Rot verschoben und werden beim Verdünnen der Lösungen erniedrigt. Die Bandenmaxima von $HgBr_2$ und HgJ_2 haben in wässeriger Lösung und im Dampfzustand ungefähr die gleiche spektrale Lage.

4. In Gegenwart von überschüssigem Alkalihalogenid bilden sich, wie in den Blei- und Thallohalogenidlösungen, mit wachsender Halogenidkonzentration in steigendem Masse Komplexionen. Im Gegensatz zu den entsprechenden Systemen mit Blei- und Thallohalogenid sind aber die entstehenden Komplexe einheitlich, das Gleichgewicht ist also durch eine Gleichung von der Form:

$$HgHal_2 + n\,Hal' \rightleftarrows HgHal''_{n+2}$$

bestimmt; vermutlich ist $n = 1$ oder 2.

5. Es konnte für die Lösungen der Quecksilberhalogenide in Alkalihalogenidlösungen der Assoziationsgrad zu Komplexionen in Abhängigkeit von der Konzentration quantitativ bestimmt werden.

6. Für das Verhältnis der ultravioletten Eigenfrequenzen von $HgHal_2$ und $HgHal_4''$ gilt eine einfache Beziehung, ähnlich wie für die Raman-Frequenzen.

Wir gestatten uns, Herrn Prof. Dr. K. Fajans für sein wohlwollendes Interesse und für die uns zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts bestens zu danken.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch Überlassung von Apparaten und Zuwendung von Mitteln die Durchführung der Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zu Dank verpflichtet sind wir weiterhin der I. G. Farbenindustrie, Abteilung Agfa, insbesondere Herrn Prof. Dr. J. Eggert und der Trockenplattenfabrik Otto Perutz München, insbesondere Herrn Dr. H. H. Schmidt, für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

Zum Schluss erlaubt sich der eine von uns (Kun-Hou Lih) dem Unterrichtsministerium der Provinz Chekiang in China für die Gewährung eines Staatsstipendiums ganz ergebenst zu danken.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XIV. Ist die Stärke im Stärkekleister kristallinisch oder amorph?

Von

J. R. Katz und J. C. Derksen.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 7. 33.)

Stärkekleister wurde in den bisherigen Abhandlungen dieser Reihe in alkoholentwässerter Form untersucht; dann gibt es ein *V*-Spektrum. Es bleibt bei einer solchen Versuchstechnik unsicher, ob auch im nichtentwässerten Kleister die Stärke ein *V*-Spektrum aufweist.

In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, dass Stärkekleister mit 2 oder mehr Teilen Wasser per 1 Teil Stärke ein amorphes Spektrum hat, das weitgehend mit dem des flüssigen Wassers übereinstimmt. Die Stärke ist daher im warmen Kleister amorph. Nach dem Abkühlen desselben kristallisiert sie zum Teil aus.

Ein *V*-Spektrum tritt bei der Verkleisterung auf, wenn Gramineenstärke mit wenig Wasser erhitzt wird, z. B. beim Backen des Brotes.

1. Insuffizienz der Methode der Alkoholentwässerung, um zu entscheiden, ob die Stärke im Kleister kristallinisch oder amorph ist.

Wenn man Kleister im alkoholentwässerten Zustande zu Röntgenaufnahmen benutzt, vermeidet man zwar den Nachteil des überlagerten starken Wasserspektrums (welches das ganze Bild undeutlich macht), aber man hat keine Sicherheit, dass das *V*-Spektrum, das man erhält, nicht von einer Modifikation stammt, welche erst durch die Behandlung mit Alkohol aus dem Kleister entstanden ist. Welches ist das Röntgenspektrum des Kleisters selbst? Diese Frage wurde in der III. Abhandlung dieser Reihe noch nicht eingehend genug behandelt. Wir kommen daher jetzt auf dieselbe näher zurück.

Die Frage, in welcher Form die Stärke im Kleister vorkommt, kann nur entschieden werden, wenn man die Aufnahme ohne Anwendung von entwässernden Mitteln macht. Das führt nur dann zu eindeutigen Ergebnissen, wenn der Stärkekleister nicht zu viel Wasser enthält; 5 Teile Wasser auf 1 Teil Stärke ist ungefähr als die Grenze des Möglichen zu betrachten. Bei

[1]) XIII. Abhandlung dieser Reihe: Z. physikal. Ch. (A) **166**, 27. 1933.

mehr Wasser hat man keine Gewähr, dass die Stärke bei einem amorphen Spektrum nicht doch kristallinisch sein könnte (weil das amorphe Spektrum des Wassers alles überdeckt).

Klärend für diese Fragen wurde uns die Vergleichung mit den ähnlichen Problemen der löslichen Stärke. Deren Besprechung lassen wir darum vorangehen.

2. Ist die Stärke in Lösungen von löslicher Stärke kristallinisch oder amorph?

J. Böhm und H. Niclassen haben — auf Anregung von F. Haber — gezeigt, dass anorganische kolloidale Lösungen das Röntgenogramm der kristallinischen dispergierten Substanz aufweisen können — mit einem überlagerten amorphen Spektrum des flüssigen Wassers. So konnten sie z. B. entscheiden, ob die dispergierte Phase $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$ oder Al_2O_3 ist[1]. Bei diesen anorganischen Solen liegen die Verhältnisse wesentlich günstiger als bei Stärkesolen, da das „Reflexionsvermögen" für Röntgenstrahlen bekanntlich proportional der vierten Potenz der Atomnummer ist. Demzufolge können solche Untersuchungen bei Solen anorganischer Substanzen noch in verdünnten Lösungen ausgeführt werden, während bei Stärke und anderen organischen Kolloiden die gleiche Untersuchung nur in erheblich konzentrierterer Lösung möglich ist.

Für ein 50 % iges Sol von löslicher Stärke des Handels — 1 Teil lufttrockene Stärke gelöst in 1 Teil Wasser — lässt sich diese Untersuchung glatt durchführen. Ein solches Sol, in einem dünnwändigen (0·01 bis 0·02 mm) Glasröhrchen eingeschmolzen, zeigt bei 80° ein amorphes Spektrum, das von dem des Wassers nicht zu unterscheiden ist (Fig. 1). Abgekühlt auf Zimmertemperatur weist es ein Kristallspektrum auf, und zwar anscheinend ein B-Spektrum, überlagert vom amorphen Spektrum des flüssigen Wassers (Fig. 2). Das Gelatinieren der Lösung von löslicher Stärke beruht offenbar auf diesem Auskristallisieren (mit Verfilzung der Kriställchen[2]).

Beim Erhitzen mit weniger Wasser ist es uns bei löslicher Stärke[3]) nicht gelungen eine direkte Umsetzung in eine Modifikation mit V-Spektrum zu beobachten. Wie wir an anderer Stelle gezeigt haben, wird bei 60° eine Substanz mit A-Spektrum, zwischen 60° und 20° eine solche mit Mischspektrum abgeschieden[4]).

---

[1]) J. Böhm und H. Niclassen, F. Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1717. 1922. [2]) J. C. Derksen und J. R. Katz, Rec. Trav. chim. **51**, 523. 1932. [3]) Aus Kartoffelstärke. [4]) XII. Abhandlung dieser Reihe: Z. physikal. Ch. (A) **165**, 228. 1933.

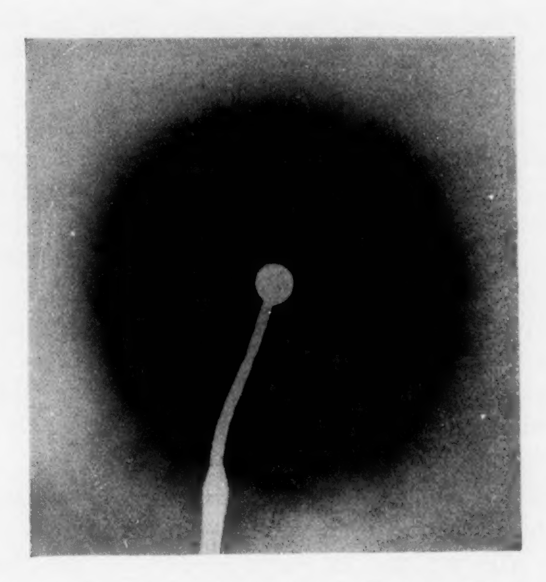


Fig. 1. Röntgenspektrum eines Gemisches von löslicher Stärke und Wasser (1:1) bei 80° C.

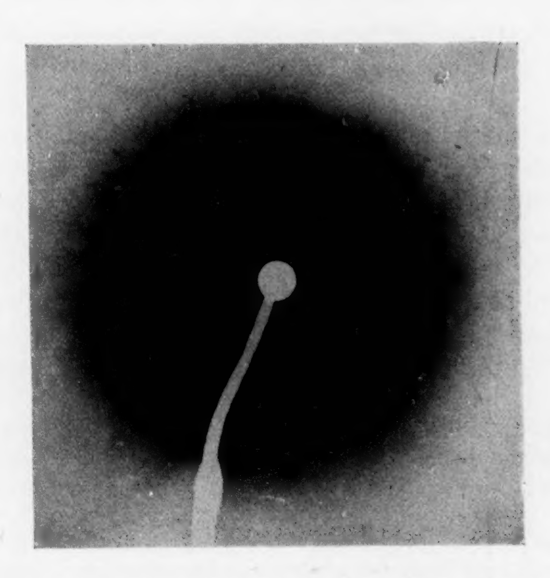


Fig. 2. Röntgenspektrum des gleichen Gemisches von löslicher Stärke und Wasser, wie in Fig. 1, nach dem Abkühlen von 80° auf 20° C.

Mit 0·3 Teilen Wasser pro 1 Teil lufttrockene Stärke erhitzt, trat keine starke Verflüssigung auf, und das Röhrchen wies bei 80° ein *A*-Spektrum auf und nicht ein *V*-Spektrum[1]).

3. Kleister von Kartoffelstärke.

Wir haben jetzt Kartoffelstärke mit so viel Wasser erhitzt als eben zur Bildung eines durchsichtigen, sehr konzentrierten Kleisters genügt. Als konzentriertes Gemisch wurde 1 Teil lufttrockene Stärke mit 2 Teilen Wasser erhitzt. Das Erhitzen dieses Gemisches geschah in einem beiderseits zugeschmolzenen dünnwandigen Glasröhrchen (siehe oben); dasselbe wurde in der Röntgenkamera (Erwärmungskamera) auf 80° erhitzt und während der Aufnahme bei dieser Temperatur gehalten. Es entstand regelmässig ein amorphes Röntgendiagramm mit breitem unscharfem Ring, welcher gut übereinstimmte mit dem amorphen Ring des Wassers (Fig. 3[2])).

Nach dem Abkühlen des Röhrchens zeigte dasselbe gleich nach dem Abkühlen schwache Kristallinterferenzen des *B*-Spektrums (Fig. 4); am nächsten Tag ist das *B*-Spektrum intensiver geworden.

Bei grösserem Wassergehalt arbeitend (bis 4 Teile Wasser auf 1 Teil Stärke) bekamen wir in der Wärme immer im Prinzip das gleiche amorphe Röntgenspektrum. Entwässert man diesen Kleister mit viel Alkohol auf einmal, so bekommt man ein *V*-Spektrum.

Diesen Beobachtungen zufolge halten wir Kartoffelstärkekleister — wenigstens in der Wärme — für eine amorphe Substanz, wahrscheinlich für eine wässerige Lösung von Stärke in Wasser, welche durch die Überreste der gewachsenen Struktur in submikroskopisch kleinen Tröpfchen gehalten wird, welche nicht zusammenfliessen. Wir kommen daher aus röntgenographischen Gründen zurück zu Vorstellungen wie diejenige Arthur Meyers (die in Fig. 5 abgebildet worden ist), nach der die Blasenwand eines verkleisterten Stärkekornes aus solchen nicht verschmelzenden Tröpfchen einer konzentrierten Stärkelösung aufgebaut ist. Im Rahmen unserer Hypo-

---

[1]) Dagegen bekommt man ein gewöhnliches *V*-Spektrum, wenn man die konzentrierte wässerige Lösung mit grossem Übermass Alkohol, auf einmal zugefügt, fällt. Beim sehr langsamen Fällen von verdünnten Lösungen kann sich — wie zuerst in der Zusammenarbeit mit M. Samec gefunden wurde — ein fast völlig amorphes Spektrum abscheiden. [2]) Fig. 1 und 3 sehen zwar ziemlich verschieden aus, sind aber als äquivalente Röntgenbilder zu betrachten; die Unterschiede werden verursacht durch die Belichtungsdauer und durch den Grad des Grundschleiers des Röntgennegativs.

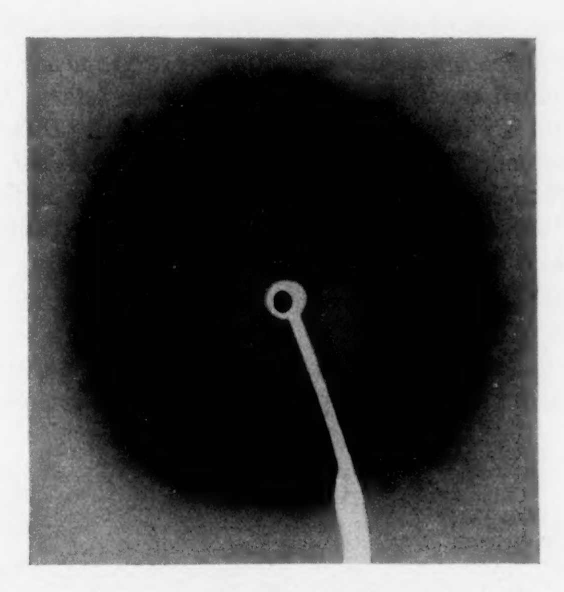


Fig. 3. Röntgenspektrum von Kartoffelstärkekleister bei 80° C (1 Teil Stärke mit 2 Teilen Wasser).

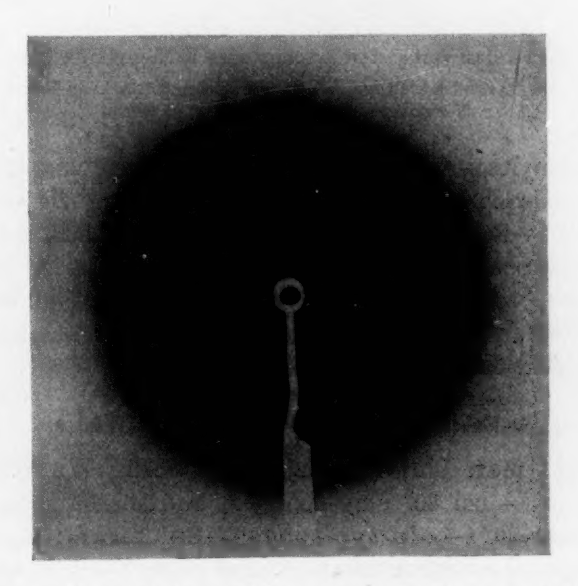


Fig. 4. Röntgenspektrum desselben Kleisters wie in Fig. 3, kurz nach dem Abkühlen auf 20° C.

these über die Existenz einer gewachsenen Struktur im Stärkekorn[1]) sind wir dann geneigt anzunehmen, dass diese Tröpfchen durch Membrane, eventuell durch eine andere Zwischensubstanz, voneinander getrennt und zu einem Ganzen verbunden sind. Diese Zwischensubstanz verhindert das Zusammenfliessen der Tröpfchen. Hat ja die Blasenwand als fester Körper eine eigene Form, was nur verständlich wird unter der Annahme, dass die (halb) flüssigen Tröpfchen durch etwas Festeres zu einem Ganzen verbunden sind.

Sind sie einzeln ebenso dünnflüssig wie Tröpfchen einer sehr konzentrierten Lösung löslicher Stärke? Und werden sie nur durch die Membrane (die Gerüstsubstanz) zu einem festen Körper vereinigt? Oder sind sie an sich von viel geringerer Fluidität, eventuell gelartig?

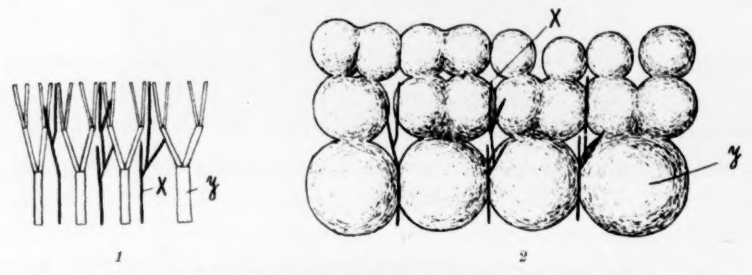


Fig. 5. Schema des Verkleisterungsvorganges nach ARTHUR MEYER (1895).
(y sind die Stärkekriställchen, welche in Tröpfchen Stärkelösung übergehen, X diejenigen, die unverändert bleiben sollen.)

Bei dem Amylose- bzw. dem Amylopektinanteil des Blasenwindes wird das wahrscheinlich recht verschieden sein. Wir möchten die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass das Amylopektin der feste Anteil ist, in dessen Maschen die Amylosetröpfchen liegen. Solange wir nicht wissen, was Amylose und Amylopektin einzeln tun bei der Verkleisterung, lässt der Wert des ARTHUR MEYERschen Schemas sich noch nicht endgültig beurteilen.

4. Erhitzen von Weizenstärke mit Wasser.

Erhitzt man Weizenstärke mit wenig Wasser (1:1), so findet man — bei 80° aufgenommen, und ebenso kurz nach dem Abkühlen auf 20° — ein typisches *V*-Spektrum; in dieser Hinsicht besteht ein charakteristischer Unterschied gegenüber

[1]) Siehe III. Abhandlung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 167. 1930, besonders S. 76.

Kartoffelstärke, wo dieses Zwischenstadium nicht gefunden wurde. Der Nachweis, dass diese Substanz ein *V*-Spektrum besitzt, lässt sich am besten bringen, wenn man das Gemisch 1:1 in einem dünnwandigen, beiderseits zugeschmolzenem Glasröhrchen verkleistert und bei 80°, nachher auch bei Zimmertemperatur aufnimmt. In beiden Fällen — wenn man gleich nach dem Abkühlen beleuchtet — findet man ein *V*-Spektrum, und zwar eins, das recht scharfe Kristallinterferenzen aufweist.

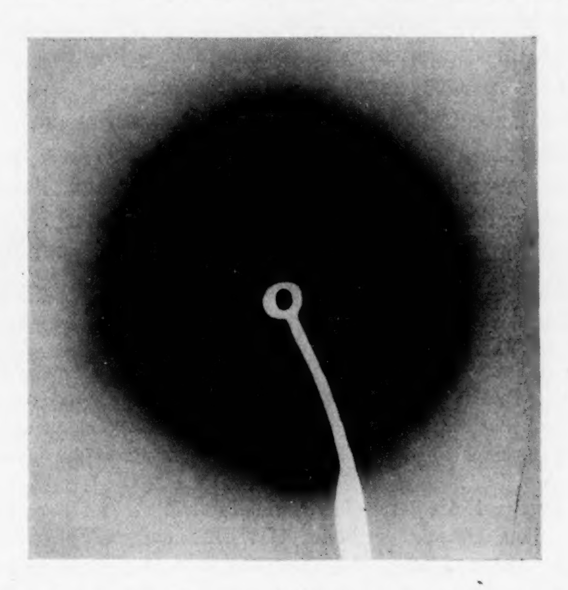


Fig. 6. Röntgenspektrum von Weizenstärkekleister (1:2), kurz nach dem Abkühlen auf 20° C.

Erhitzt man 1 Teil Stärke mit 2 bis 4 Teilen Wasser, so entsteht bei 80° auch bei der Weizenstärke ein unscharfes amorphes Röntgendiagramm, das ganz ähnlich wie bei Kartoffelstärke aussieht. Nach dem Abkühlen treten auch beim Weizenkleister bald Kristallinterferenzen eines *B*-Spektrums[1]) auf; dieselben sind aber viel schwächer als ceteris paribus beim Kartoffelkleister (Fig. 6, man vergleiche dieselbe mit Fig. 4)[2]).

[1]) Hierbei soll freilich bemerkt werden, dass in den Spektren manchmal Anzeichen vorhanden sind, die darauf hinweisen, dass die Weizenstärke beim Abkühlen sich zuerst in der *V*-Modifikation (α-Stärke) abscheidet. Diese Modifikation geht dann bald in die *B*-Modifikation über, weil sie unter den vorliegenden Umständen nicht stabil ist. [2]) Im Jahre 1930 hat Th. B. van Itallie in seiner

5. Zusammenfassung.

Stärkekleister hat daher — in der Wärme — bei genügendem Wassergehalt immer ein amorphes Röntgendiagramm; das ist das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit[1]).

Bei Weizen, Roggen und anderen Gramineen gibt es als Zwischenstufe zwischen nativer Stärke und amorphem Kleister noch eine Modifikation mit *V*-Spektrum (*α*-Stärke), deren Spektrum scharfe Kristallinterferenzen enthält. Die Stärke im frischgebackenem Brot befindet sich im letztgenannten Zustand. Frisches Brot, bei 80° oder bei Zimmertemperatur aufgenommen, zeigt das *V*-Spektrum der Stärke. Bei Kartoffel- und Maranthastärke wurde das *V*-Spektrum als Zwischenstufe nicht gefunden[2]).

Jegliche amorphe Stärkelösung und jeder Stärkekleister gibt — im frischen Zustande mit Alkohol entwässert — u. U. eine Stärkesubstanz mit einem *V*-Spektrum. Unter diesen Umständen kristallisiert die Stärke in einer bei Zimmertemperatur bei genügendem Wassergehalt nichtstabilen *α*-Modifikation aus.

Doktorarbeit (Diss., Amsterdam 1930) schon beschrieben, dass bei alkoholentwässerten Präparaten das *B*-Spektrum bei Weizenstärkekleister langsamer und unvollkommener auftritt, verglichen mit Kartoffelstärkekleister. Diese Untersuchung wird in einer folgenden Abhandlung dieser Reihe in deutscher Sprache gebracht werden.

[1]) Der Übergang der Stärke in eine amorphe Substanz bei der Kleisterbildung gibt vielleicht die Erklärung, der in der XIII. Abhandlung (Z. physikal. Ch. (A) **166**, 27. 1933) beschriebenen Tatsache, dass die mit Alkohol entwässerten Stärkepräparate bei Kartoffel- und Maranthastärke im Verkleisterungsintervall ein zuweilen recht unscharfes Röntgendiagramm aufweisen können (und zwar mit sehr wechselndem Grad der Unschärfe beim gleichen Stärkemuster, abhängig von scheinbaren Kleinigkeiten bei der Entwässerung mit Alkohol).

[2]) Erhitzt man Weizenstärke mit der gleichen Menge Wasser auf 100° C (gleichmässige Verteilung des Wassers), so wird — wie im 4. Abschn. erwähnt — eine Substanz mit *V*-Spektrum gefunden (bei 80°). Der gleiche Versuch, mit Kartoffelstärke ausgeführt, gibt bei 80° ein überwiegend amorphes Spektrum (ähnlich wie Fig. 6 und 4), in welchem schwache Kristallinterferenzen des *A*-Spektrums nachweisbar sind; ein *V*-Spektrum tritt dabei nicht auf.

Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. II.

Doppelschicht und Stabilität undialysierter *AgJ*-Sole.

Von

E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt.

(Aus dem Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie der Universität Groningen und dem van 't Hoff-Laboratorium Utrecht.)

(Eingegangen am 28. 8. 33.)

Die Bestimmung der Adsorption der peptisierenden Ionen in positiven und negativen *AgJ*-Solen unter verschiedenen Bedingungen, z. B. deren Verfolgung mit der Zeit und die röntgenographische Untersuchung der kristallographischen Änderungen der Teilchen während der Alterung, führten zu dem Schluss, dass in frisch präzipitierten *AgJ*-Teilchen starke Strukturänderungen auftreten. Diese sind verschieden von Alterungserscheinungen im Sinne einer Abnahme des Dispersitätsgrades (Kornvergrösserung) und beruhen auf einer Umkristallisation der nach der Soldarstellung noch sehr unvollkommen gebauten Teilchen zu besser ausgebildetem Gitter. Die Beobachtungen führten zu der Annahme, dass die Doppelschicht die Teilchen nicht regelmässig umhüllt, sondern sich auf wenige Punkte der Teilchenoberfläche zusammenzieht.

Das Peptisationsvermögen eines Ions wird nicht durch dessen Adsorbierbarkeit bedingt. Die Fähigkeit, *AgJ* zu peptisieren, besitzen spezifisch nur potentialbestimmende Ionen.

Nach Lottermoser[1]) und Fajans[2]) ist die Stabilität positiver und negativer *AgJ*-Sole durch die Adsorption der Ag^+- bzw. J^--Ionen bedingt. Die, besonders von Lottermoser betonte, grössere Stabilität des negativen Soles ist von Kruyt und van der Willigen[3]) mit der asymmetrischen Lage des Nullpunktes des elektrokinetischen Potentials in Zusammenhang gebracht worden.

Mehrere Punkte blieben dabei noch ungeklärt. Besonders über die Adsorption der peptisierenden Ionen liegen zwar verschiedene

---

[1]) A. Lottermoser, Z. physikal. Ch. **60**, 451. 1907. A. Lottermoser und A. Rothe, Z. physikal. Ch. **62**, 359 bis 383. 1908. A. Lottermoser, Z. physikal. Ch. **70**, 239. 1910. A. Lottermoser, W. Seifert und W. Forstmann, Koll. Z. **36** (Erg.-Bd.) 230. 1925. A. Lottermoser und W. Petersen, Z. physikal. Ch. **133**, 69 bis 121. 1928. [2]) K. Fajans und K. v. Beckerath, Z. physikal. Ch. **97**, 478. 1921. K. Fajans und Frankenburger, Z. physikal. Ch. **105**, 255. 1923. [3]) H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 53. 1928. Jene Abhandlung ist als Nr. I der vorliegenden Serie zu betrachten.

Messungen vor[1]), ein deutliches Bild der quantitativen und qualitativen Verhältnisse in der Doppelschicht fehlt aber.

Über einige Untersuchungen in dieser Richtung, zunächst an undialysierten Solen, sei hier kurz berichtet.

1. Die Herstellung der Sole geschah ungefähr wie bei Kruyt und van der Willigen angegeben.

Zwecks grösserer Genauigkeit wurde das dort beschriebene temperaturkonstante Pipettierverfahren ersetzt durch Einwaage der Präparate; es wurden immer mindestens 500 cm³ Sol in grossen, sorgfältig gereinigten und ausgedämpften Pyrex-Bechergläsern hergestellt. Das Silbernitrat (Merck, zur Analyse) und das Kaliumjodid (Merck, neutrales, zur Analyse) wurden über P_2O_5 scharf getrocknet, und beide ergaben bei der gravimetrischen Bestimmung des Silbers bzw. Halogenids 100·0% Reinheit. Das Kaliumjodid wurde nach der Methode Bergs[2]) nephelometrisch auf Cl^- untersucht; es enthielt 0·03% KCl (nötigenfalls ist hierfür eine Korrektur angebracht).

Beispiel: Sol D (500 cm³); Einwaagen 0·8490 g $AgNO_3$, 0·8352 g KJ; also: $AgJ = 10$ mMol, $KJ = 0{\cdot}065$ mMol ($KCl = 0{\cdot}006$ mMol) pro Liter Sol.

Meistens war auch hier die AgJ-Konzentration 10 mMol im Liter; bei den hier verwendeten Präparaten waren die Stabilitätsgrenzen etwas andere als bei Kruyt und van der Willigen: das positive Sol war bei 0·26 mMol/Liter $AgNO_3$ (also 2·6% im Überschuss) gerade stabil, das negative Sol peptisierte vollständig mit 0·07 mMol/Liter KJ (0·7% im Überschuss).

Die Teilchengrösse dieser durch schnelle Mischung hergestellten Sole ist an der negativen Seite stark abhängig vom KJ-Überschuss, und zwar nimmt der Teilchenradius ab mit zunehmender KJ-Menge; an der positiven Seite ist die Abhängigkeit vom $AgNO_3$-Überschuss weniger ausgeprägt und unregelmässig.

Die Teilchenzahl der Sole wurde festgestellt durch Auszählen des stark verdünnten Soles im Spalt-Ultramikroskop (Leitz), mit mindestens 100 Zählungen pro Sol. Zur Berechnung der Kantenlänge der Teilchen (k) und der Oberflächen des Soles (O) wurden die Sole als monodispers und die Teilchen als würfelförmig betrachtet. Weil die Sole polydispers und zum Teil amikronisch sind, berechnet man für k natürlich zu grosse, für O zu kleine Werte; die Zahlen haben also nur relative Gültigkeit.

Tabelle 1 gibt die Werte für einige Sole; die Teilchengrösse k ändert sich hier linear mit $\log C$ ($= KJ$ im Überschuss). An der positiven Seite ist die Kantenlänge (Mittel aus sieben verschiedenen Solen; $AgNO_3 = 2{\cdot}5$ bis 5% im Überschuss) durchschnittlich 65 mμ.

---

[1]) Vgl. besonders Lottermoser und Rothe, Lottermoser und Petersen, loc. cit. [2]) Vgl. I. M. Kolthoff, Massanalyse, 2. Aufl., S. 240.

Tabelle 1.

AgJ = 10 mMol; *KJ* in Prozent des *AgJ*; *k* in mμ; *O* in m²/Liter.

Sol	*KJ*	*k*	*O*	Bemerkungen
D	0·65	74	34	bis auf winzigen Rest peptisiert
E	1·06	70	35	vollständig peptisiert
F	2·01	66	38	
O	2·81	60	41	
H	3·8	58	42	
K	7·3	—	—	stark amikronisch

2. Die Adsorption des J^--Ions in den negativen Solen ist, bei möglichst genauer Dosierung des $AgNO_3$ und *KJ* bei der Herstellung, zu messen durch Bestimmung der Konzentration des freien J^- im Ultrafiltrat.

Es wurden schnell filtrierende Zsigmondy-Bachmann-Ultrafilter (Membranfilter) verwendet; 100 cm³ wurden vorfiltriert, bevor die Analysenprobe aufgefangen wurde. Die Bestimmung des J^- geschah entweder colorimetrisch nach Krauss[1]) (Colorimeter nach Dubosq), oder mittels potentiometrischer Mikrotitration mit z. B. 0·001 norm. $AgNO_3$, in einem aliquoten Teil des Ultrafiltrates. Die colorimetrische Methode beruht auf der Bildung von PdJ_2-Sol mit verdünnter $PdCl_2$-Lösung; die (gelben bis braunen) Färbungen gehorchten dem Beerschen Gesetz, waren gut reproduzierbar und mehrere Minuten haltbar; die Methode erwies sich der bekannten Methode mit *o*-Toluidin weit überlegen. — Die potentiometrische Methode wurde verwendet, wenn eine grössere Genauigkeit als 1:100 erforderlich war oder ein grosser Amikronengehalt des Ultrafiltrates störend auftrat.

Die Adsorption des J^- durch *AgJ* im negativen Sol hängt stark von den Bedingungen, besonders aber vom Alter des Soles, ab. Tabelle 2 gibt z. B. einige Bestimmungen der Adsorption (*a*) in mMol/Liter an verschiedenen Solen (*t* = die Zeit zwischen Soldarstellung und Ultrafiltration).

Tabelle 2.

Sol	*U*		*G*		*H*		*V*		*W*	
AgJ (mMol/Liter)	10		10		10		10		50	
KJ „	0·087		0·307		0·38		0·63		1·32	
Oberfläche (m²/Liter)	35		41		42		—		190	
	t	*a*	*t*	*a*	*t*	*a*	*t*	*a*	*t*	*a*
	30 Min.	0·064	30 Min.	0·080	30 Min.	0·085	30 Min.	0·08	30 Min.	0·28
	5½ Std.	0·049	3 Std.	0·063	24 Std.	0·060	4½ Std.	0·07	18 Std.	0·18
	24 „	0·035	24 „	0·053	—	—	24 „	0·06	330 „	0·08
	48 „	0·030	800 „	0·032	—	—	72 „	0·06	—	—

[1]) Krauss, J. biol. Chem. **22**, 151. 1915.

Das Adsorptionsvermögen des AgJ nimmt also mit der Zeit fortwährend ab. Der Adsorptionsrückgang ist am stärksten unmittelbar nach der Präzipitation. Er verläuft bei den verschiedenen Solen nicht parallel, sondern ist relativ schwächer, wenn das AgJ aus KJ-reicherer Lösung präzipitiert wurde. Dies wird offenbar dadurch bedingt, dass das Adsorptionsvermögen des frisch präzipitierten Silberjodids in den Solen mit grösserer KJ-Konzentration schon anfangs geringer ist: Die Grösse der Adsorption pro Quadratmeter nach 30 Minuten nimmt in den KJ-reicheren Solen nicht zu, sondern sogar ab.

Der Adsorptionsrückgang ist bei höherer Temperatur noch viel schneller. Tabelle 3 gibt z. B. die Adsorption pro Liter nach Zeiten t an einem Sol ($AgJ = 10$ mMol, $KJ = 0{\cdot}107$ mMol, Oberfläche $= 35$ m²), das nach 40 Minuten 0·051 Milliäq. J^- in der Doppelschicht enthielt, und das dann zur Hälfte auf 90° erhitzt wurde.

Tabelle 3.

t	a (20°)	a (90°)
40 Minuten	(0·051)	(0·051)
1½ Stunden	0·049	0·030
18 „	0·040	0·011

Der Einfluss der Anwesenheit von freiem J^- auf die Geschwindigkeit des Vorganges lässt sich nur feststellen, wenn an einem einzigen Sol die J^--Konzentration variiert wird, weil offenbar das AgJ in den verschiedenen Solen mit variierter c_{J^-} anfangs in unvergleichbaren Zuständen verkehrt. Ein frisch hergestelltes AgJ-Sol ($AgJ = 10$ mMol, $KJ = 0{\cdot}119$ mMol/Liter) wurde in zwei Portionen geteilt; die eine wurde während 6 Stunden dialysiert (wobei c_{J^-} von 0·056 bis 0·006 mMol abnahm). Die adsorbierte Menge J^- pro Liter im undialysierten Teil hatte sich während dieser Zeit von 0·063 auf 0·057 vermindert (also c_{J^-} gestiegen bis 0·063); durch Analyse des Dialysenwassers wurde festgestellt, dass der dialysierte Teil nur noch 0·050 Milliäq. J^- in der Doppelschicht enthielt. Nach 14 Tagen war aber die adsorbierte Menge J^- im undialysierten Teil (0·037 Milliäq.) schon geringer als im dialysierten Teil (0·044). Der Adsorptionsrückgang wird also durch freies J^- gefördert.

3. Bei den positiven Solen ist der Adsorptionsrückgang weniger ausgeprägt. Nur während der ersten Stunden nach der Solbildung nimmt die adsorbierte Ag^+-Menge deutlich ab (Tabelle 4).

Die positiven Sole sind weniger stabil und setzen beim Stehen AgJ an der Glaswand ab, um besser vergleichbare Proben der Sole zur Analyse bringen zu können, wurden die Sole gleich nach der Herstellung in mehrere Portionen geteilt. Die Bestimmung des Ag^+ in den Ultrafiltraten geschah durch potentiometrische Titration mit sehr verdünnter KJ-Lösung.

Die positiven Sole sind, im Gegensatz zu den negativen Solen, nicht hitzebeständig (Flockungstemperatur etwa 70°). Bei der Hitzekoagulation tritt starker Adsorptionsrückgang auf, bei Sol T am 10. Tage z. B. fiel durch kurzes Erwärmen a bis 0·017 mMol ab.

Tabelle 4.

Sol	R[1]		S		T	
AgJ (mMol/Liter) . . .	10		10		10	
$AgNO_3$ „ . . .	0·246		0·338		0·514	
	t	a	t	a	t	a
	30 Min.	0·062	45 Min.	0·046	30 Min.	0·061
	20 Std.	0·046	27 Std.	0·041	25 Std.	0·042
	150 „	0·049	170 „	0·044	240 „	0·040
	—	—	480 „	0·038	—	—

4. Diese, besonders bei negativen Solen hervortretenden, Alterungserscheinungen lassen sich nicht erklären als Folge einer Abnahme des Dispersitätsgrades. Es wurde wohl in alten Solen, oder Solen, welche mehrere Stunden auf 90° erhitzt waren (vorausgesetzt dass sie nicht zuviel freies J^- enthielten), oft eine geringe Änderung der Zahl ultramikroskopisch sichtbarer Teilchen beobachtet, und zwar anfangs stets eine Vermehrung derselben (offenbar infolge des Anwachsens der Amikronen bis ins „sichtbare" Gebiet auf Kosten anderer sich lösender Teilchen). Aber diese Änderungen waren immer durchaus ungenügend, um die beobachteten Adsorptionsrückgänge durch die Verringerung der Oberfläche zu erklären.

Diese Vergröberung der AgJ-Kriställchen („Ostwald-Reifung") tritt erst viel später in merklichem Masse auf; je nach dem Gehalt an freiem J^- sind die Sole Wochen bis Monate (die dialysierten Sole sogar Jahre) ohne wesentliche Zunahme der Teilchengrösse haltbar (wohl infolge der sehr geringen Löslichkeit des AgJ: 10^{-8} mMol/Liter). Erst durch Steigerung der Konzentration des freien J^-, besonders aber bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung (also durch starke Steige-

[1]) 7·5% des AgJ nicht peptisiert.

rung der Löslichkeit des *AgJ*), lässt sich diese Vergröberung in Laboratoriumszeiträumen zu Ende führen[1]).

Es gibt also zwei Phasen der Alterung: 1. Eine schnell verlaufende Strukturänderung der individuellen Teilchen; 2. eine sehr langsame Abnahme des Dispersitätsgrades.

Die an frischen *AgJ*-Solen beobachtete Alterung ist also eine Änderung der Grenzfläche *AgJ* | Lösung und kann von zweierlei Art sein:

a) Es wurde mehrfach beobachtet, dass präzipitiertes *AgJ* nicht „physikalisch rein" (COHEN) ist, sondern aus einer Mischung einer kubischen und hexagonalen Modifikation besteht[2]). Die Strukturänderung könnte also ein Übergang einer Modifikation in die stabilere (nach BLOCH und MÖLLER kubische) Form sein. Es wäre dann allerdings notwendig, der kubischen Modifikation ein viel kleineres Adsorptionsvermögen für J^- zuzuschreiben.

b) Die Strukturänderung könnte nur in einer Änderung der Gestalt der Teilchen bestehen. Unmittelbar nach der Präzipitation sind die kristallinen *AgJ*-Teilchen wohl noch sehr unvollkommen gebaut. Sie stellen sicher nicht „Einkristalle" einfacher Form (z. B. reine Würfel, wie für die Berechnung der „Oberfläche" der Sole angenommen wurde) dar, sondern vielmehr noch Aggregate unregelmässig verwachsener Kriställchen oder schlecht ausgebildete Kristalle mit Gitterstörungen und Baufehlern. Sie werden aber, infolge der stetigen Wechselwirkung zwischen Kristallen und Lösung, mit der Zeit immer vollkommenere und energetisch wahrscheinlichere Gestalt annehmen. Das Adsorptionsvermögen könnte auch dadurch entsprechend abnehmen.

5. Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu treffen, wurde zunächst die Alterung der Sole röntgenographisch verfolgt.

Die Röntgenogramme der beiden Modifikationen (eine kubisch vom Zinkblendetypus, eine hexagonale vom Wurtzittypus) des Silberjodids besitzen grosse Ähnlichkeit; mehrere Linien, worunter gerade die starken der beiden Modifikationen, fallen in den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen zusammen. Das Mischungsverhältnis der beiden Modifikationen in den Präparaten lässt sich aber noch abschätzen mittels

---

[1]) Die von A. BASINSKY (Kollch. Beih. **36**, 258 bis 349. 1932) untersuchte „Koagulation" an Silberhalogenidsolen ist sicher zum Teil oder ganz eine Teilchenvergrösserung in diesem Sinne. [2]) P. P. EWALD und C. HERMANN, Strukturbericht 1913 bis 1928. E. COHEN und v. DOBBENBURGH, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 289. 1928. R. BLOCH und H. MÖLLER, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 245. 1931.

der kubischen Linien (400), (331) und (620), und der hexagonalen Linien (100), (103), (203), (213), (205) usw. Je nachdem diese charakteristischen Linien der einen Modifikation in den Aufnahmen deutlich schwächer waren als die Linien der anderen bzw. nur ganz schwach waren (oder völlig fehlten), wurde die Bezeichnung $>$ bzw. $\gg$ eingeführt, sonst das Zeichen $\simeq$. Verwendet wurde *Co*- oder *Cu*-*K*-Strahlung; Bedeckung der Filme mit einer dünnen Aluminiumfolie, zwecks Unterdrückung der charakteristischen Jod-*L*-Strahlung, war erwünscht, jedoch nicht notwendig.

Das *AgJ* der Sole wurde durch Ultrafiltration oder durch Flockung mit Al^{3+} von der Lösung getrennt. Die nach beiden Methoden gewonnenen Präparate waren immer röntgenographisch identisch.

Tabelle 5 gibt einige Beobachtungsresultate:

I: An *AgJ*, geschmolzen und danach gepulvert. II: An einem positiven Sol ($AgJ = 10$ mMol/Liter, $AgNO_3 = 0{\cdot}3$ mMol). III: an „äquivalentem" *AgJ*, her-

Tabelle 5.

Präparat	*AgJ*	Behandlung	Mischungsverhältnis kubisch u. hexagonal auf den Filmen
1	I: fus. pulv.		$k \gg h$
2	II: pos. Sol	frisch:	$k \gg h$
3	III: äquivalentes *AgJ*	Koagulum:	$k > h$
4	„ „	peptisierter Teil:	$k > h$
5	IV: neg. verd. Sol	frisch:	$k < h$
6	„ „ „	dialysiert, danach 4 Mon. aufbewahrt:	$k \simeq h$
7	„ „ „	das frische Sol 48 Std. auf 85° erhitzt:	$k > h$
8	„ „ „	das frische Sol 3 Std. gekocht:	$k > h$
9	„ „ „	nach Zugabe von 5 mMol *KJ*/Liter 4 Std. weiter gekocht; z. T. auf dem Boden abgesetzt:	$k \simeq h$
10	„ „ „	dasselbe: peptisiert gebliebener Teil:	$k < h$
11	„ „ „	dasselbe nach weiterem 18 std. Kochen (fast alles *AgJ* auf dem Boden abgesetzt):	$k < h$, z. T. grobkrist.
12	„ „ „	Präp. Nr. 11 im Achatmörser gepulvert:	$k > h$
13	V: neg. konz. Sol	frisch:	$k \simeq h$
14	„ „ „	dialysiert, danach 2 Mon. aufbewahrt:	$k > h$
15	„ „ „	undialysiert nach 2 Mon. (z. T. vernichtet):	$k \geqq h$
16	„ „ „	das frische Sol 3 Std. auf 85° erhitzt:	$k \gg h$
17	„ „ „	das frische Sol 1 Std. gekocht:	$k > h$
18	„ „ „	das frische Sol 16 Std. gekocht (z. T. vernichtet):	$k < h$, z. T. grobkrist.
19	„ „ „	noch 8 Std. gekocht (Sol völlig vernichtet):	$k \ll h$, grobkrist.

gestellt durch schnelle Mischung genau äquivalenter Mengen 0·1 norm. $AgNO_3$- und 0·1 norm. KJ-Lösung, wobei das AgJ zum grössten Teil flockt, eine geringe Menge aber peptisiert. IV: An einem verdünnten negativen Sol ($AgJ = 10$ mMol, $KJ = 0·1$ mMol). V: An einem konzentrierten negativen Sol ($AgJ = 50$ mMol, $KJ = 5$ mMol).

An IV und V wurde die Alterung verfolgt. Beim letzten Sol, das wegen des hohen KJ-Gehaltes schnell altert, wurde auch die kristallographische Änderung bei der fortgesetzten Alterung bis zur völligen Vergröberung des Soles studiert.

Das Verhältnis $k:h$ ist in frischen Solen ungefähr gleicher Zusammensetzung oft etwas wechselnd, offenbar infolge kleiner Variationen in den Verhältnissen bei der schnellen Mischung. In grossen Zügen wurden aber auch an anderen Solen das gleiche Verhalten und dieselben Umwandlungen gefunden.

Im ersten Stadium der Alterung, d. h. während der Strukturänderungen der individuellen Teilchen, beobachtet man (Filme Nr. 5, 6, 7, 8 und 13, 14, 15, 16, 17) eine Stabilisation hexagonal → kubisch. Sie schreitet aber, besonders bei gewöhnlicher Temperatur, äusserst langsam voran. Das alte dialysierte Sol (Film Nr. 6), dessen mittlere Teilchengrösse sich nach 4 Monaten noch praktisch nicht geändert hatte und dessen Alterung sich also auf Strukturänderungen der einzelnen Teilchen beschränkt hatte, ist z. B. nach dieser Zeit nur wenig kubischer geworden.

In den KJ-reichen oder mit KJ versetzten Solen tritt eine merkwürdige Umkehrung auf (Filme Nr. 9, 10, 11 und 18, 19). Nach mehrstündigem Erhitzen dieser Sole geht die kubische Modifikation wieder in das hexagonale Gitter über, indem gleichzeitig das AgJ-Sol durch Vergröberung zugrunde geht und ein schwerer, kristalliner Niederschlag sich absetzt. (Für $c_{J^-} = 5$ mMol/Liter ist die überstehende Flüssigkeit nach 24 Stunden klar.) Der Bodenkörper ist völlig grobkristallin (die Interferenzen sind alle in einzelne Punkte aufgelöst) und enthält praktisch nur die hexagonale Modifikation des AgJ. Durch einfaches Zerreiben im Achatmörser stabilisiert es sich aber wieder zur kubischen Modifikation (Film Nr. 12).

Während des zweiten Stadiums der Alterung, d. h. des Lösens der kleineren Teilchen und Anwachsens der grösseren, kristallisiert das AgJ also wieder hexagonal aus, wie auch aus KJ_{aq} umkristallisiertes AgJ immer hexagonal ist.

Beim letzten Vorgang entsteht aus der nach dem Zustandsdiagramm stabilen Modifikation die instabilere. Dies ist thermodynamisch nur möglich, wenn der Unterschied der Gitterenergien der beiden Modifikationen klein ist, kleiner jedenfalls als die Oberflächenenergie eines Moles der kleineren Teilchen. Die auffallende Stabilität

der Gemische beider Modifikationen und die stark ähnlichen Röntgendiagramme liessen übrigens einen solchen geringen Unterschied schon vermuten.

Dieser Übergang in die instabile Form beweist ausserdem, dass die genannten Alterungserscheinungen des zweiten Stadiums nicht durch kristallographische Änderungen verursacht werden können.

Aber auch für das erste Stadium der Alterung ist die Änderung des Gittertypus der Teilchen wohl nur Begleiterscheinung. Schon deswegen, dass der Parallelismus zwischen Adsorptionsrückgang und Gitterstabilisierung ein unvollkommener ist. Die Gitteränderungen sind nur nach längerer Zeit festzustellen, der Adsorptionsrückgang in den Solen findet zumal in den ersten Stunden oder Tagen statt. Die Empfindlichkeit des Gittertypus der frischen Sole für kleine Variationen bei der Herstellung findet man im Adsorptionsrückgang auch nicht wieder. Besonders aber ist bei dem kleinen Unterschied in Gitterenergie sehr unwahrscheinlich, dass die beiden Modifikationen ein stark verschiedenes Adsorptionsvermögen für z. B. J^- besitzen könnten. Denn die Grösse der Adsorption dieses potentialbestimmenden Ions wird bedingt durch ein Verteilungsgleichgewicht[1]) zwischen AgJ und Lösung, also unter anderem durch das thermodynamische Potential des J^--Ions im Gitter.

Obwohl also ein gewisser Parallelismus zwischen Umwandlungen des Gittertypus und Alterungserscheinungen besteht, so dass man auch röntgenographisch zwischen beiden Phasen der Alterung unterscheiden kann, ist nicht anzunehmen, dass diese Erscheinungen durch Gitteränderungen verursacht werden. Es bleibt natürlich möglich, dass diese Gitteränderungen sekundär die Alterung beeinflussen. Die kristallographischen Gemische werden eine Metastabilität des Gitters besitzen, welche das Streben zu einer energetisch wahrscheinlicheren Gestalt unterstützen kann. So lässt sich vielleicht der langsamere Adsorptionsrückgang der positiven Sole, deren Teilchen schon anfangs das stabilere Gitter besitzen, erklären.

6. Fasst man die Alterung frischer AgJ-Sole nur als durch eine bessere Ausbildung[2]) der anfangs unregelmässig aufgebauten Teilchen bedingt auf, so ist doch eine einfache Erklärung der beobachteten starken Adsorptionsrückgänge während dieser Phase der Alterung

---

[1]) Vgl. z. B. J. J. VAN LAAR, „Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie", 117. 1907. [2]) In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass nur die einigermassen gealterten Sole haarscharfe Röntgeninterferenzen ergeben.

(Abnahme der Adsorption bis 10% des ursprünglichen Wertes) durch eine Verkleinerung der Teilchenoberfläche kaum möglich. Denkt man sich, schematisch, ein frisch präzipitiertes Teilchen als ein Aggregat N kleinerer Würfel, die nur an einzelnen Pünktchen verwachsen sind, so muss es, um eine zehnfach kleinere Oberfläche zu bekommen, zu einem Teilchen mit 1000fach kleinerem N umkristallisieren. Eine solche Verkleinerung von N ist schon der Grössenordnung nach unwahrscheinlich: Die Kantenlänge der Teilchen enthält 50 bis höchstens 75 Ag^+ und J^-. Man muss vielmehr annehmen, dass während der ersten Phase der Alterung die Doppelschicht sich auf wenige Punkte zusammenzieht, z. B. Lockerstellen, Baufehler, Kanten und Ecken der Kristalle, deren Anzahl offenbar bei vollkommenerer Ausbildung der Teilchen sehr viel schneller abnimmt als die Oberfläche. Betrachten wir, wieder schematisch, nur die Kristallkanten als Träger der adsorbierten Ag^+- bzw. J^--Ionen, dann braucht sich N für eine Abnahme der totalen Kantenlänge bis 10% des ursprünglichen Wertes nur auf $^1/_{33}$ zu verringern. Diese Annahme, dass die potentialbestimmenden Ionen beim AgJ nicht an den vollständigen Kristallflächen „adsorbiert" werden können, sondern nur an den Kristallkanten usw., wird gestützt durch Beobachtungen der Eigenschaften dialysierter AgJ-Sole[1]). Die Untersuchungsergebnisse Hoekstras[2]) über den Mechanismus der Metallelektrolyse und die Beobachtungen von O. Hahn[3]) zeigen, dass diese Erscheinung wohl allgemeiner ist.

Die in 2 und 3 beschriebenen Erscheinungen lassen sich also so deuten, dass die frisch präzipitierten Teilchen, infolge ihrer unregelmässigen Gestalt, in sehr viel stärkerem Masse der Doppelschicht Platz bieten als gealterte Teilchen; bei dem Umbau zu immer vollkommeneren Kristallen verringert sich gleichzeitig die mittlere Kapazität der Doppelschicht pro Quadratzentimeter und die dadurch bedingte Doppelschichtladung oder die Adsorption potentialbestimmender Ionen. Um alle gefundenen Gesetzmässigkeiten zu erklären, braucht man nur noch anzunehmen, dass das AgJ für grösseres c_{J^-} schon von Anfang an in besser ausgestalteten Kristallen entsteht; das ist aber, angesichts der Löslichkeitszunahme des AgJ durch J^-, durchaus plausibel.

---

[1]) Vorläufige Mitteilung: E. J. W. Verwey, Pr. Acad. Amsterdam **36**. 225. 1933. Siehe weiter die III. Abhandlung dieser Serie. [2]) J. Hoekstra, Rec. Trav. chim. **50**, 339. 1931. Diss., Amsterdam 1932. [3]) O. Hahn, Z. angew. Ch. **43**, 871. 1930.

7. Kruyt und van der Willigen (loc. cit.) haben angenommen, dass nur diejenigen Ionen sich zum Aufbau der ersten Doppelschicht eignen, d. h. zur Peptisation fähig sind, welche im Raumgitter des zu peptisierenden kolloiddispersen Stoffes Platz finden können. Sie zeigten, dass der geringe Überschuss J^-, welcher zur Peptisation von AgJ nötig ist, ersetzt werden konnte durch geringe Mengen der „isomorphen" Ionen Br^-, Cl^-, CN^-, CNS^-; andere Ionen peptisierten aber nicht. Es lag nahe, hieraus zu schliessen, dass Gitterkräfte die Doppelschicht erzeugen, und zwar dadurch, dass diese isomorphen Ionen unter dem Einfluss dieser Kräfte bevorzugt „adsorbiert" werden. Gelegentlich einer elektrochemischen Untersuchung dialysierter AgJ-Sole wurde nun beobachtet, dass das AgJ OH^- ausserordentlich stark adsorbiert; es ist nicht anzunehmen, dass dieses Ion in das Raumgitter des AgJ passt. Ausserdem wurde aber festgestellt, dass die negative Ladung, welche AgJ in reinem Wasser besitzt, nicht herrührt vom OH', sondern zusammenhängt mit der asymmetrischen Lage des Ladungsnullpunktes des AgJ.

Untersuchungen hierüber findet man in Mitteilung III dieser Serie; qualitativ lässt sich diese Asymmetrie schon dadurch zeigen, dass genau äquivalente Mengen $AgNO_3$ und KJ bei der Mischung nicht völlig geflocktes AgJ ergeben; wurden z. B. 4·2473 g $AgNO_3$ und 4·1514 g KJ (= 0·0011 g im Überschuss), je in 250 cm³ Wasser gelöst, schnell gemischt, dann peptisiert ein geringer Teil des AgJ; das Ultrafiltrat enthielt nicht J^-, sondern 0·0013 Milliäq./Liter Ag^+ im Überschuss.

Es lag also nahe, auch OH^- und H^+ auf ihr peptisierendes Vermögen zu prüfen.

Man kann zu irrigen Schlüssen kommen, wenn man, wie in der I. Abhandlung beschrieben, ein zu peptisierendes Anion von vornherein der KJ-Lösung zugibt; durch Kopräzipitation des anderen Silbersalzes könnte eine entsprechende Menge J^- freikommen, welche dann jedenfalls peptisiert[1]). Zugabe von KOH zu der KJ-Lösung und nachherige Mischung mit der äquivalenten Menge $AgNO_3$-Lösung führte so zur völligen Peptisation; es konnte aber leicht gezeigt werden, dass die Sole nur scheinbar stabil waren.

Bereitet wurde z. B. ein Sol AgJ = 10 mMol, KOH = 9·2 mMol, KJ = 0·005 mMol; die freie J^--Konzentration war aber sogar grösser als 0·005 mMol, und zwar (potentiometrisch gemessen im Sol nach Zeiten t):

t =	5 min	15 min	30 min	40 min	4 Stunden
c_{J^-} =	0·051	0·013	0·010	0·009	0·008 mMol/Liter.

[1]) Eine noch unveröffentlichte Untersuchung von H. A. Cysouw hat indes ausgewiesen, dass die Resultate von Kruyt und van der Willigen in der I. Mitteilung dieser Serie von dieser Möglichkeit nicht getrübt sind.

Obwohl im Endzustand das Löslichkeitsprodukt des $AgOH$ (10^{-8}) nicht erreicht ist, wurde es offenbar in beträchtlichem Masse mitgebildet; es setzt sich aber nach und nach in AgJ um. Nach sorgfältiger Neutralisation des totalen OH' blieb das Sol stabil; es war also sicher durch J^- stabilisiert.

Auch bei kleinerer OH^--Konzentration wird AgJ präzipitiert. Z. B.: $AgJ =$ 10 mMol, $AgNO_3 = 0{\cdot}004$ mMol, $KOH = 0{\cdot}92$ mMol, peptisiert grösstenteils; Ultrafiltrat nach 30 Minuten: $c_{J^-} = 0{\cdot}004$ mMol/Liter. Das sorgfältig neutralisierte Sol blieb stabil, flockte aber nach 1 Tag. Das ursprüngliche Sol flockte nach einigen Tagen, bei 85° nach einigen Stunden.

Dass OH^- nicht stabilisiert, zeigt sich, wenn die Soldarstellung so vorgenommen wird, dass Kopräzipitation von $AgOH$ ausgeschlossen ist. Die folgende Methode war dazu geeignet.

Es wurde ein Sol ($AgJ = 10$ mMol, $KJ = 0{\cdot}1$ mMol) in gewöhnlicher Weise hergestellt. Sodann wurde KOH zugefügt, und schliesslich, unter kräftiger Rührung, sehr langsam und tropfenweise so viel verdünnte $AgNO_3$-Lösung, dass gerade Äquivalenz von Ag^+ und J^- erreicht wurde. Kurz vor dem Äquivalenzpunkt flockte das Sol dann fast total.

OH^- peptisiert also nicht; doch wird es stark adsorbiert: z. B. KOH zugefügt 0·79 mMol; p_H des Sols 10·50 (Glaselektrode); potentiometrische Mikrotitration des Ultrafiltrates: $OH^- = 0{\cdot}36$ Milliäq./Liter. Adsorbiertes OH^-: 0·43 Milliäq./Liter.

Wird das KOH durch KCl ersetzt und nach dieser Methode ein Sol hergestellt, dann bleibt das Sol stabil.

Z. B.: $AgJ = 10$ mMol, $KCl = 0{\cdot}29$ mMol. Stabiles Sol. c_{Cl^-} im Ultrafiltrat 0·28 Milliäq. Adsorption 0·01 Milliäq./Liter.

Im Einklang mit den Ergebnissen von Kruyt und van der Willigen finden wir somit, dass AgJ durch Cl^- peptisiert wird; ein Zusammenhang mit der Adsorption besteht aber nicht, denn das nichtpeptisierende OH^- wird stark, das Cl^- nur ganz schwach adsorbiert.

Es wurde so ebenfalls festgestellt, dass H^+ in keiner Weise imstande ist, stabile positive AgJ-Sole zu liefern oder auch nur die für Peptisation notwendige $AgNO_3$-Menge zu erniedrigen.

Für Peptisation scheint also die Adsorption nicht ausschlaggebend zu sein; die stabilisierende Doppelschicht wird spezifisch nur aufgebaut durch Ionen, welche in das Gitter aufgenommen werden können, mit anderen Worten, nur durch potentialbestimmende Ionen.

Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. III.

Doppelschicht und Stabilität dialysierter *AgJ*-Sole.

Von

E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt.

(Aus dem Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie der Universität Groningen und dem VAN 'T HOFF-Laboratorium Utrecht.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 33.)

Negative *AgJ*-Sole lassen sich durch Dialyse und „Elektrodekantierung" in hochgereinigter und hochkonzentrierter Form darstellen. Diese Sole besitzen eine sehr grosse Stabilität. Adsorptionsmessungen des J^--Ions zeigen, dass die Doppelschichtladung sich linear mit dem Logarithmus der Konzentration der freien J^--Ionen im Sol ändert. Die absoluten Grössen der Teilchenladung lassen sich durch elektrochemische Messung der Gegenionen feststellen. Der hohe Wert des Kolloidäquivalentes und die abnormal geringe Grösse der Doppelschichtladung in diesen Solen bestätigen, dass die Doppelschicht sich beim *AgJ*, im Gegensatz zu anderen Solen, nur an wenigen Aktivstellen der Teilchenoberfläche befindet.

Die Grösse dieser Doppelschichtladung in den Solen ist, ausser vom c_{J^-} im Solmedium, noch vom Alterungsgrad abhängig. Die früher beschriebenen Alterungserscheinungen der individuellen Solteilchen finden sich in den dialysierten Solen, obwohl in viel geringerem Masse, wieder, und lassen sich mittels verschiedener Methoden bequem verfolgen.

Aus den gefundenen Daten für das Adsorptionsvermögen des *AgJ* und der Konzentration der Gegenionen im Sol geht hervor, dass sich der Ladungsnullpunkt des *AgJ* bei $c_{Ag^+} = \pm 10^{-6}$ befindet, d. h. etwa 2 Zehnerpotenzen nach der positiven Seite vom Äquivalenzpunkt entfernt ist.

Die potentiometrische *AgJ*-Titration wird einen systematischen Fehler aufweisen.

Das physikalisch-chemische Verhalten dialysierter *AgJ*-Sole, besonders auch ihre Stabilität, wird vollständig durch das Verteilungsgleichgewicht des potentialbestimmenden J^--Ions zwischen *AgJ* und Lösung bedingt.

Nach KRUYT und VAN DER WILLIGEN[1]) ertragen die mit überschüssigem J^- peptisierten *AgJ*-Sole zweiwöchige Dialyse im Sterndialysator; die mit überschüssigem Ag^+ peptisierten Solen koagulieren aber bei der Verringerung der Ag^+-Konzentration, sei es durch Verdünnung oder durch Dialyse, sofort. Negative *AgJ*-Sole lassen sich also durch Dialyse weitgehend elektrolytfrei erhalten. Die Verhält-

---

[1]) H. R. KRUYT und P. C. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 53. 1928. (Nr. I.)

nisse in der Doppelschicht dürften einfach sein; das doppelschichtbildende Ion ist genau bekannt. Das dialysierte negative AgJ-Sol wäre demnach besonders geeignet für eine physikalisch-chemische Untersuchung der in der Doppelschicht herrschenden Gesetzmässigkeiten und der dadurch bedingten Stabilitätsverhältnisse.

1. Die Sole wurden immer durch Elektrodialyse hergestellt; auch bei dieser, bekanntlich sehr viel schneller zum Ziel führenden, Methode wurde niemals Flockung der Sole beobachtet, selbst nicht nach fortgesetzter Elektrodialyse während längerer Zeit.

Die Elektrodialyse wurde zwischen „Ultrafeinfiltern" (Membranfilter nach Zsigmondy-Bachmann) ausgeführt. Die Sole wurden dabei vorübergehend sauer. Die Feststellung des Dialysengrades geschah mittels potentiometrischer Bestimmung des freien J^- im Sol; sie bietet dafür ein schärferes Kriterium als die Messung der Leitfähigkeit.

Die zur Untersuchung gelangten Sole waren meistens sehr viel konzentrierter als die in einer vorigen Abhandlung[1]) beschriebenen undialysierten Sole, die 10 mMol AgJ, bisweilen 50 mMol/Liter enthielten. Die Sole wurden möglichst konzentriert hergestellt und nach ihrer Befreiung von Elektrolyten noch weiter konzentriert. Die höchste AgJ-Konzentration, welche bei der Herstellung erreicht werden kann, hängt etwas ab von der Art der verwendeten Silbersalze bzw. Jodide; mit $AgNO_3$ und KJ, und etwa 10% KJ im Überschuss, können Sole mit 100 mMol AgJ (23·5 g) pro Liter bereitet werden; diese Sole koagulieren und altern, wegen des hohen KNO_3- und KJ-Gehaltes, aber ziemlich schnell. Meistens wurden deshalb Sole mit 80 mMol AgJ/Liter hergestellt, aus $AgNO_3$ und KJ, NH_4J oder HJ und diese der Dialyse und der Einengung unterworfen.

Die Dialyse erfolgte im Elektrodialysator der bekannten Paulischen Form; als Aussenzellen dienten zwei Exsiccatordeckel; Anode: Pt-Ir-Netz, Kathode: Ag-Netz. Stromdichte bei der Elektrodialyse höchstens 0·5 mA/cm² Membranoberfläche; Potentialgefälle schliesslich 30 Volt/cm. Als Dialysenwasser wurde gegen Ende der Dialyse doppelt destilliertes Wasser (Destillationsapparat innen verzinnt, mit feinsilbernem Kühler) verwendet ($\varkappa < 10^{-6}$ rez. Ohm). Inhalt des Apparates $\pm$ 600 cm³.

Wenn das Sol aus $AgNO_3$ und KJ oder NH_4J bereitet wurde, fiel sein p_H nach eintägiger Dialyse auf 2 bis 3 und stieg dann langsam wieder an. Am 3. Tage, als die maximale Spannung angelegt werden konnte und das Sol schon grösstenteils elektrolytfrei war, wurde die Rührung unterbrochen und das Sol der „Entmischung" überlassen.

---

[1]) E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, Z. physikal. Ch. (A) **167**, 137. **1933**. (Nr. II.)

Bei fortgesetzter Dialyse entsteht dann nämlich oben im Dialysator eine immer breiter werdende Schicht klarer Flüssigkeit; unten sammelt sich ein konzentriertes Sol an. Nach etwa 1 Stunde ist die mittlere Solschicht vollkommen verschwunden, und lässt sich der grösste Teil des Solmediums klar abhebern.

Mit Hilfe dieser „Entmischung" liessen sich die Sole beschleunigt reinigen und in bequemer Weise konzentrieren, indem einige Male die obere Schicht abgehebert und das AgJ wieder mit reinem Wasser aufgerührt wurde. Schliesslich wurde, wenn c_{J^-} im Sol nicht mehr abnahm, die untere Schicht unverdünnt abgehebert und so ein sehr konzentriertes Sol grösster Reinheit erhalten.

Ein ähnliches Schichtungsphänomen wurde inzwischen von PAULI und seinen Mitarbeitern an anderen Solen beschrieben und angewandt („Elektrodekantation"[1]). Von BLANK und VALKÓ ist es als eine Folge der kataphoretischen Wanderung der Teilchen erklärt worden[2]).

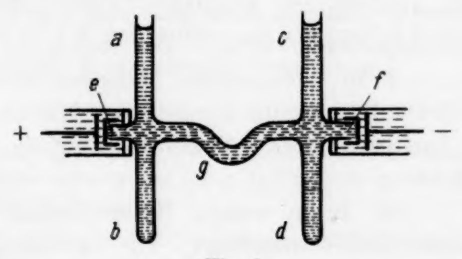


Fig. 1.

Da der Versuch von BLANK und VALKÓ nicht ganz überzeugend erscheinen könnte, sei hier ein Versuch mitgeteilt, der zur gleichen Schlussfolgerung führt. Es wurde ein Elektrodialysator der Form der Fig. 1 (e und f mit Kollodiummembranen verschlossen, dahinten Pt-Elektroden) mit dialysiertem AgJ-Sol gefüllt. Nach dem Einschalten des Gleichstromes entstand bald oben in c eine solfreie Schicht, welche sich nach unten ausbreitete. In b sammelte sich ein konzentriertes Sol an.

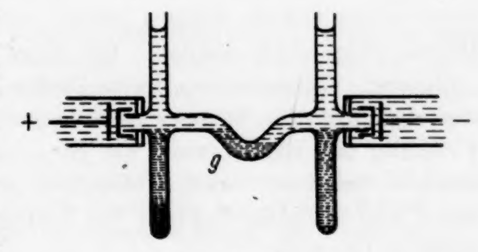


Fig. 2.

Als die Trennungsfläche in c das Rohr ef erreicht hatte, beobachtete man hierin eine dünne klare Schicht, welche sich an der Oberseite schnell nach links ausbreitete. Auch oben in a entstand dann eine Trennungsfläche, welche langsam sank. Nach mehreren Stunden war ein Endzustand erreicht (Fig. 2), welcher sich durch fortgesetzten Stromdurchgang nicht mehr änderte.

Die Erscheinungen lassen sich nur so deuten, dass an Membran f, infolge der Teilchenwanderung, eine spezifisch leichtere teilchenfreie Flüssigkeit entsteht, welche hier in c emporsteigen wird, und bei e konzentriertes Sol, das in b sinkt. Nachdem die Trennungsfläche in c ef erreicht hat, wird in ef eine dünne obere Schicht teilchenfrei, weil die fortwandernden Teilchen jetzt von rechts nicht nachgeliefert werden, so dass weitere Solflüssigkeit sich in a ansammeln wird. Im End-

---

[1]) Wo. PAULI, Naturw. **30**, 555. 1932. [2]) F. BLANK und E. VALKÓ, Bioch. Z. **195**, 220. 1928.

zustand bleibt nur das Sol in *d* ungeändert; in *g* bleibt ebenfalls ein geringer Rest des Sols, indem dort die Teilchen in einer geschlossenen Bahn rundwandern.

Das Schichtungsphänomen beruht also auf einem elektrokinetischen Effekt, dem Strömungen unter dem Einfluss der Schwere folgen.

Die Jodionkonzentration in den Solen mit 80 mMol AgJ und etwa 10% J^- im Überschuss beträgt anfangs 0·008 Äq./Liter, fällt bei der Dialyse in 3 Tagen ab bis 10^{-6}, wobei gleichzeitig natürlich auch ein Teil des adsorbierten Jodids abgegeben wird. Bei fortgesetzter Dialyse und Elektrodekantation nimmt c_{J^-} weiterhin aber sehr viel langsamer ab, bis es bei etwa 10^{-7} seine praktische Grenze erreicht (man ist dann also noch ungefähr 1 Zehnerpotenz vom Äquivalenzpunkt entfernt). Die Reinigung wurde meistens bis zu etwa $c_{J^-} = 2 \cdot 10^{-7}$ fortgesetzt. Diese Sole enthalten also schon ebensowenig Elektrolyte wie die kürzlich von Neurath und Pauli[1]) beschriebenen „hochgereinigten" Eisenoxydsole; sie sind aber noch viel konzentrierter.

Die durch weitere Konzentration erhaltenen Sole sind ausserordentlich konzentriert. Die verwendeten Sole enthielten bis 160 g AgJ (= 700 mMol) pro Kilogramm Sol, also einen für lyophobe Sole recht hohen Gehalt, können jedoch leicht noch beträchtlich konzentrierter hergestellt werden. Die Sole bilden bewegliche, merklich „schwere" Flüssigkeiten, deren Dichte sich additiv aus der Dichte des AgJ und des Wassers zusammenstellt; sie liefern alle, bei der Flockung mit Elektrolyten, ein ganz steifes Koagulum, das nur bei starkem Schütteln etwas Flüssigkeit abtrennt. Die Sole sind sehr stabil und koagulieren weder bei kräftiger Rührung, noch bei mehrtägigem Erhitzen.

2. Aus den Potentialkurven, erhalten bei der genauen potentiometrischen Titration einer verdünnten $AgNO_3$-Lösung mit verdünnter NH_4J-Lösung bei wechselnden Mengen AgJ als Bodenkörper, konnten Lange und Berger[2]) für die Nähe des Äquivalenzpunktes (zwischen c_{Ag^+} oder $c_{J^-} \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-9} mol) die Adsorption des potentialbestimmenden Ions berechnen. (Ihre Methode erlaubte nicht festzustellen, ob Ag^+ oder J^- adsorbiert wird, also die Lage des Ladungsnullpunktes aufzufinden.) Für dieses Konzentrationsintervall und mit 0·01 norm. NH_4NO_3 als Milieu fanden sie, dass die Adsorption x mit der Konzentration der Lösung c ungefähr nach $dx = d \log \cdot c$ ansteigt;

[1]) H. Neurath und W. Pauli, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 351 bis 378. 1933.
[2]) E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 171. 1930.

es lässt sich leicht nachweisen, dass dieser Zusammenhang bedeutet, dass die Kapazität der Doppelschicht unter jenen Verhältnissen vom totalen Potentialsprung unabhängig ist.

Für die Natur der dialysierten AgJ-Sole ist es von grösster Wichtigkeit festzustellen, ob diese einfache Beziehung gültig bleibt bei Abwesenheit des NH_4NO_3 und für grössere J^--Konzentrationen als 10^{-7}. Es wurde an verschiedenen Solen das Adsorptionsvermögen für z. B. KJ, über ein möglichst grosses Konzentrationsintervall, gemessen. Dies erfolgte durch potentiometrische Messung der J^--Konzentration nach Zugabe verschiedener bekannter KJ-Mengen; für nicht zu grosses c_{J^-} lässt sich so die Adsorption als Unterschied zwischen gefundener und berechneter Konzentration bestimmen.

Als Beispiele seien angeführt die Messungen:

I. Sol XXIV, hergestellt aus $AgNO_3$ und HJ, 1 Woche vordialysiert im Kollodiumsack, dann elektrodialysiert und eingeengt bis 120 g AgJ/kg Sol; c_{J^-} im Sol bei der Messung $0{\cdot}66 \cdot 10^{-6}$ Äq./Liter Solflüssigkeit.

II. Sol XXII, hergestellt aus $AgNO_3$ und KJ, unmittelbar elektrodialysiert und eingeengt bis 158 g AgJ/kg Sol, dann mehrere Wochen aufbewahrt; c_{J^-} war im Sol $15 \cdot 10^{-6}$.

Bei der potentiometrischen Messung (Silberelektrode) waren die Sole durch NH_4NO_3-Lösung mit der Kalomelelektrode verbunden; der Heber war an der Seite des Sols durch einen eingeschliffenen Stöpfel verschlossen, der genügend elektrolytischen Kontakt gewährleistete, ohne dass wesentliche Diffusion stattfinden konnte.

Zur Berechnung der J^--Konzentration aus den zugegebenen Mengen KJ-Lösung muss, des grossen AgJ-Gehaltes der Sole wegen, eine beträchtliche Korrektur angebracht werden für den vom AgJ beanspruchten Raum. Zur Nachprüfung der Elektroden wurde am Ende der Versuche so viel KJ zugegeben, dass die Adsorption relativ noch eine sehr kleine war. Durch Extrapolation konnte die Grösse dieser Adsorption abgeschätzt und dafür bei einer zweiten Berechnung eine kleine Korrektur angebracht werden.

Die Adsorption wird so gefunden pro Liter Solmedium in den Sol-Lösungsgemischen; die Werte wurden deshalb noch umgerechnet auf die Adsorption pro Kilogramm Sol, a, um auch den Einfluss der Verdünnung zu beseitigen. Fig. 3 gibt a in Abhängigkeit der EMK, d. h. der $\log c_{J^-}$.

Die beiden Sole ergeben a über ein Konzentrationsintervall von etwa 3 Zehnerpotenzen von c_{J^-}, bis an $c_{J^-} = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Äq./Liter.

Für das bezügliche Konzentrationsgebiet ändert sich die Adsorption also linear mit $-E$ oder $\log c_{J^-}$; besonders für das Sol XXIV, wo die relative Genauigkeit infolge des geringeren Wertes von c_{J^-} am grössten war, sind die Abweichungen verschwindend klein.

Wir führen demnach als „Adsorptionsvermögen" bzw. pro Kilogramm Sol und pro Gramm AgJ ein: die Grössen $\frac{da}{d \log c}$ bzw. $\frac{dx}{d \log c}$; diese geben also die Menge J^- an, welche auf das AgJ übergeht, wenn wir die Konzentration der freien J^--Ionen auf das Zehnfache steigern.

Für Sol XXIV sind diese Grössen: $0{\cdot}168 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1{\cdot}40 \cdot 10^{-6}$ Äq. pro Zehnerpotenz von c_{J^-}; für Sol XXII: $0{\cdot}32 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ Äq. J^-.

Die quantitativen Verhältnisse in der Doppelschicht werden also vom c_{J^-} des Soles (d. h. z. B. vom Dialysengrad) weitgehend charakterisiert, wenn die Lage des Ladungsnullpunktes ($x = 0$) und die Grösse des Adsorptionsvermögens festgelegt sind. Wenigstens die letzte Grösse, pro Gramm AgJ angegeben, wechselt aber von Sol zu Sol, wie schon aus obigen Beispielen hervorgeht. Das Adsorptionsvermögen ist stark abhängig vom Alterungsgrad des AgJ.

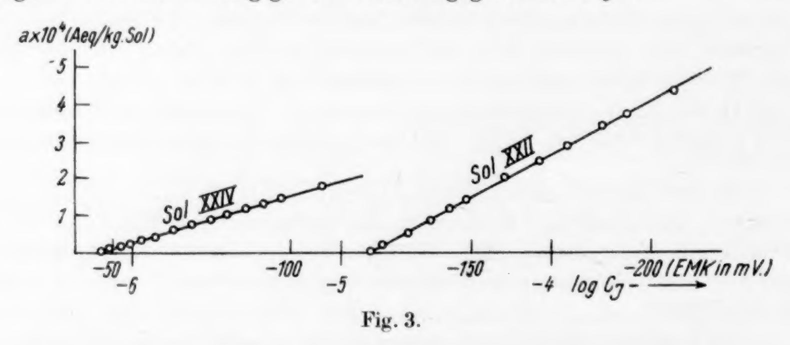


Fig. 3.

3. Von den früher[1]) an undialysierten AgJ-Solen studierten A l t e r u n g s e r s c h e i n u n g e n sind für das Verhalten dialysierter AgJ-Sole besonders die als erste Phase der Alterung bezeichneten wichtig.

Diese Alterung wird, wie gezeigt, durch freies J^- gefördert. Sie ist aber in den dialysierten Solen noch nicht zum Stillstand gekommen. In dialysierten AgJ-Solen lässt sich die Alterung nicht nur mittels des Adsorptionsrückganges, sondern auch direkt, durch die Messung des Adsorptionsvermögens (nach 2), verfolgen.

Es wurde z. B. Sol XVII ($AgJ = 10$ mMol, $KJ = 0{\cdot}134$ mMol) zum Teil gleich nach der Herstellung dialysiert (1 Tag); der undialysierte Teil enthielt nach 1 Tag $0{\cdot}048$ mMol KJ in der Doppelschicht. Das Adsorptionsvermögen des dialysierten Sols wurde gemessen zwischen $c_{J^-} = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-5} Äq./Liter: $\frac{da}{d \log c} = 0{\cdot}010$ Milliäq. pro Kilogramm Sol.

---

[1]) E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, loc. cit.

Das Sol wurde dann während 16 Stunden auf 85° erhitzt; es enthielt dann wieder 0·0195 Milliäq. freies J^-; es wurde von neuem dialysiert und dessen Adsorptionsvermögen wieder gemessen (zwischen $c_{J^-} = 0·9 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-5} Äq./Liter):

$$\frac{da}{d \log c} = 0·003 \text{ Milliäq./kg.}$$

Das Adsorptionsvermögen war also schon auf ein Drittel des Wertes der beim frisch dialysierten Sol bestand, gefallen. Das zweimal dialysierte Sol wurde abermals, während 3 Tagen, auf 85° erhitzt. Es enthielt dann wieder 0·006 Milliäq. J^-. Das Adsorptionsvermögen war jetzt äusserst gering geworden ($\pm$ 0·001 Milliäq.).

Bei dieser energischen Alterung und wiederholten Dialyse hatte das Sol seine Stabilität völlig behalten. Die Alterung ist praktisch auf eine Alterung der ersten Phase beschränkt geblieben: durch Auszählen der ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen wurde festgestellt, dass der Dispersitätsgrad sich kaum geändert hatte. Die mittlere Teilchengrösse im frischen Sol berechnete sich zu 68 mμ, im Sol nach der Behandlung zu 60 mμ (d. h. ein Teil der amikronischen Teilchen ist angewachsen bis ins „sichtbare“ Gebiet).

Durch Alterung verringert sich also das Adsorptionsvermögen des AgJ stark. Man beobachtet so, dass das Adsorptionsvermögen der Sole, also auch die Menge J^- in der Doppelschicht, um so kleiner ist, je länger das AgJ im Kontakt mit J^--reicher Lösung gewesen ist. Dies geht schon aus obigen Beispielen hervor: Sol XVII ($\frac{dx}{d \log c} = 4·3 \cdot 10^{-6}$), Sol XXII ($2·0 \cdot 10^{-6}$) und Sol XXIV ($1·4 \cdot 10^{-6}$).

Auch bei gewöhnlicher Temperatur schreitet die Alterung in den dialysierten Solen merklich voran, was sich in einer dauernden Zunahme des c_{J^-} zeigt; z. B. Sol VII (in 2 Tagen dialysiert; 11·5 g AgJ/kg Sol) enthielt nach der Dialyse 0·0001 Milliäq., nach 6 Tagen 0·011 Milliäq., nach 3 Monaten 0·060 Milliäq. J^-/Liter. Dieser, für kolloidchemische Messungen, welche einige Zeit beanspruchen, störende Adsorptionsrückgang ist in stärker gealterten Solen aber geringer.

Die Alterung ist verantwortlich dafür, dass man durch Dialyse praktisch kein kleineres c_{J^-} als 10^{-7} erreichen kann. Die Menge J^-, welche z. B. ein Sol mit 80 mMol AgJ/Liter in der Doppelschicht enthält, ist der Grössenordnung (siehe 4) 10^{-4} Äq./Liter, d. h. 1000 mal die freie J^--Menge beim $c_{J^-} = 10^{-7}$. Die Doppelschicht bildet deshalb ein fast unbeschränktes Reservoir für die Nachlieferung von J^- während der Alterung. Bei dieser geringen J^--Konzentration wird andererseits die Entfernung der J^--Ionen durch die Elektrodialyse immer langsamer geschehen, weil die Konzentration der im verwendeten doppelt destillierten Wasser anwesenden Ionen immer noch grösser ist als 10^{-6}. In diesem Gebiet wird also bald ein stationärer Zustand erreicht

werden, indem die Entfernung der J^--Ionen durch den Adsorptionsrückgang praktisch fortwährend ausgeglichen wird.

4. Die Messung der absoluten Grösse der J^--**Adsorption** in den Solen, d. h. der **Doppelschichtladung**, konnte nicht durch potentiometrische Titration mit verdünnter Silbernitratlösung geschehen.

Die Sole zeigen dabei nämlich ganz anomale Titrationskurven. Der Anstieg des Potentials korrespondiert nicht mit dem J^- in der Doppelschicht, sondern mit einem beträchtlich höheren Wert (Fig. 4: Titration von 50·4 g, Sol XVIII mit $AgNO_3 \cdot 10^{-3}$ norm.). Das $AgNO_3$ reagiert offenbar anfangs mit der Doppelschicht, ohne dass dabei, erwartungsgemäss, das c_{J^-} abnimmt. Die Sole enthalten aber

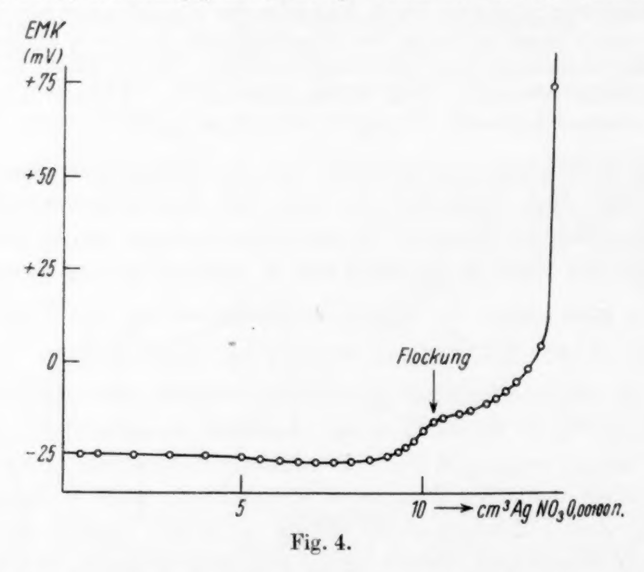


Fig. 4.

immer während der Dialyse etwas J_2, besonders die aus $AgNO_3$ und HJ hergestellten (wie Sol XVIII). In den völlig dialysierten Solen lässt sich zwar im Ultrafiltrat kein J_2 mehr nachweisen, die AgJ-Teilchen enthalten wohl noch adsorbierte J_2-Moleküle (oder besser: es sind die J^--Ionen in der Oberfläche zum Teil durch J_3^- ersetzt). Dies erklärt obige Potentialkurve und der zu grosse $AgNO_3$-Verbrauch.

Die Messung der J^--Ionen in der Doppelschicht geschah deshalb indirekt, durch Messung der „Gegenionen". Das Gegenion in den dialysierten Solen, auch wenn sie aus $AgNO_3$ und KJ oder NH_4J hergestellt wurden, ist (wie durch Austauschversuche gezeigt werden konnte[1])) immer zum grössten Teil das H^+-Ion. Diese Bildung des Acidoids wird offenbar durch die vorübergehende Ansäuerung während

[1]) Noch unveröffentlichte Versuche; vgl. Mitteilung IV dieser Serie.

der Dialyse verursacht, vielleicht auch noch dadurch, dass alle Fremdionen fortdialysiert werden und in der Doppelschicht durch das immer anwesende H^+ ersetzt. Der Soltypus ist also $\boxed{AgJ}\, J^- \,|\, H^+$. Durch Bestimmung der H^+-Ionen in der Doppelschicht findet man also die Menge J^--Ionen, welche mindestens als Innenbelegung der Doppelschicht anwesend ist. Diese Bestimmung geschah durch konduktometrische oder potentiometrische Titration der Sole mit z. B. sehr verdünnter KOH-Lösung[1]). Da die H^+-Mengen in den Solen nur äusserst gering waren, konnten nur ziemlich konzentrierte Sole in dieser Weise analysiert werden.

Die Messung der Leitfähigkeit der Sole geschah mit einer platinierten Zelle kleinster Kapazität. Die potentiometrische Bestimmung der H^+-Aktivität musste mit der Glaselektrode geschehen (Potentialmessung mit Binant-Elektrometer nach Curie-Dolezalek). Die Titrationen erfolgten, um CO_2 auszuschliessen, unter Rührung mit einem Strom reinsten Stickstoffes.

Es sei z. B. die Messung der H^+-Ionen im Sol XX angeführt (78·6 g AgJ/kg Sol = 336 mMol); 19·9 g dieses Sols wurde konduktometrisch titriert mit 0·00093 norm. $NaOH$, 20·15 g potentiometrisch mit 0·00087 norm. KOH (Fig. 5 und 6). Man findet einen Knickpunkt bzw. einen Wendepunkt, beide korrespondierend mit 0·34 Milliäq. H^+ pro Kilogramm Sol.

Scheinbar lassen sich die Sole also titrieren wie eine ziemlich starke „Kolloidsäure“. Eine genaue Betrachtung zeigt aber, dass diese Ähnlichkeit nur zum Teil existiert. Das Sol XX hat ein $p_H = 3·50$; hieraus berechnet sich für die H^+-Aktivität pro Kilogramm Sol 0·30 Milliäq. Die H^+-Ionen in der Doppelschicht sind also fast alle (etwa 90 %) elektrometrisch zu messen („starke Kolloidsäure“). Die potentiometrische Titrationskurve hat aber keinesfalls die Form einer Titration starke Säure — starke Base, sondern zeigt eine starke Pufferung. Besonders aber zeigt sich die Abweichung darin, dass der „Neutralisationspunkt“ beim $p_H = 5·0$ liegt[2]). Bei fortgesetzter Zugabe von KOH beobachtet man sogar, dass das p_H nur langsam den Wert 7·0 übersteigt.

---

[1]) Diese Methoden wurden von Pauli und Mitarbeitern zuerst in der Kolloidchemie verwendet. Siehe z. B. Wo. Pauli und E. Valkó, „Elektrochemie der Kolloide“, Wien 1929. [2]) Es ist also sicher verfehlt, aus der Form solcher Titrationskurven eine „Dissoziationskonstante“ des „Kolloidelektrolyts“ zu berechnen, wie A. J. Rabinowitsch und V. A. Kargin (Z. physikal. Ch. (A) **143**, 21. 1929) das an einem As_2S_3-Sol versuchen.

Aus den Kurven folgt demnach, dass sich zwei Grenzflächenreaktionen überlagern. 1. Substitution des Gegenions H^+ durch Alkali-

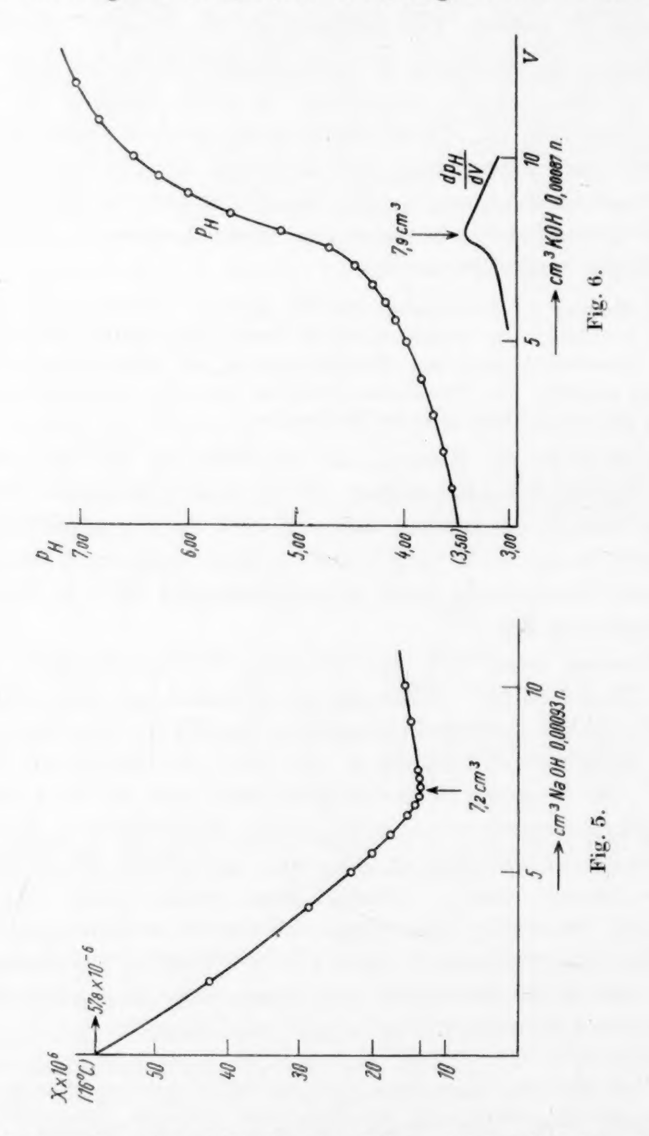


Fig. 6.

Fig. 5.

ion; 2. Adsorption der OH^--Ionen. Diese Adsorption ist so stark, dass sie schon bei niedrigen p_H-Werten einsetzt. Der Knickpunkt bzw. Wendepunkt geben also nur die ungefähre Lage des „Neutrali-

sationspunktes", d. h. nur den Punkt, wo (1) und (2) ihre Rollen als Haupt- und Nebenvorgang wechseln.

Zur weiteren „elektrochemischen" Kennzeichnung der Sole können wir endlich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Teilchen heranziehen.

Die Messung der kataphoretischen Geschwindigkeit erfolgte immer nach der mikroskopischen Methode, in der kittfreien LEITZ-Küvette (Spaltultramikroskop). Es wurde die Wanderungsgeschwindigkeit auf verschiedenen Höhen gemessen und mit Hilfe der bekannten Beziehung SMOLUCHOWSKIS die elektrosmotische Strömung eliminiert[1]). Die Sole wurden mit Ultrafiltrat oder künstlich hergestellter Flüssigkeit derselben Zusammensetzung stark verdünnt (z. B. 10^5fach). Für Sol XX wurde gefunden 2·5 μ/sec/Volt/cm.

Nimmt man an, dass der v-Wert im Sol hiervon nicht beträchtlich abweicht (also $v = 25$), dann berechnet man mit $c_{H^+} = 0·34$ Milliäq. und $u = 305$ ($t = 16·0°$ C), für die Leitfähigkeit des Sols $\varkappa = 10^{-3} \cdot 0·34 \cdot 10^{-3} (305 + 25) = 122 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm; experimentell wurde aber nur $57 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm gefunden. Auch an anderen AgJ-Solen wurde allgemein gefunden, dass die gefundenen $\varkappa$-Werte ungefähr die Hälfte der berechneten Leitfähigkeiten waren. Obwohl also die H^+-Ionen fast alle elektrometrisch wirksam sind, werden sie konduktometrisch in der Doppelschicht ziemlich stark gebremst[2]).

5. Das Kolloidäquivalent dieser dialysierten AgJ-Sole ist ausserordentlich hoch, d. h. die Doppelschichtladung sehr gering. Man berechnet z. B. für Sol XX aus obigen Daten (mittlere Kantenlänge der Teilchen $k = 40$ mμ) als Teilchenladung 900 Elektronen, als „freie" Ladung (nach der PAULIschen Methode aus der Leitfähigkeit berechnet) 330 Elektronen pro Teilchen. PAULI-VALKÓ (loc. cit.) berechnen für ein Fe_2O_3-Sol ($k = 68$ mμ) bzw. 200000 und 65000; für eine Reihe von Goldsolen ($k = 22$ bis 29 mμ) wurden freie Ladungen von 28000 bis 58000 pro Teilchen berechnet. Das AgJ-Sol nimmt also eine Sonderstellung ein, indem es nur ganz wenig J^- in der Doppelschicht enthält. Diese Menge kann noch beträchtlich geringer sein, wenn das Adsorptionsvermögen des AgJ durch stärkere Alterung der Sole weiter herabgesetzt wird.

Sol XVIII (18 g AgJ/kg Sol = 80 mMol; c_{J^-} nach der Dialyse 0·00035 Milliäq.) enthielt 0·12 Milliäq. H^+; für das Adsorptionsvermögen wurde gefunden 0·055 Milliäq./kg Sol oder 0·0031 Milliäq./g AgJ; $k = 50$ mμ.

[1]) H. R. KRUYT und A. E. VAN ARKEL, Koll. Z. **32**, 91. 1923. [2]) Diese merkwürdige Diskrepanz wird kürzlich auch von WO. PAULI und E. RIPPER (Koll. Z. **62**, 162. 1933) an Gummi arabicum-Solen beschrieben. Sie weisen darauf hin, dass diese Kolloide einen extremen Fall von DEBYEscher Ionenverteilung bilden. Eine weitere Erklärung wird aber nicht angegeben.

Das Sol wurde künstlich gealtert, indem 24 Stunden am Rückflusskühler nach Zugabe von 2 mMol *HJ*/Liter gekocht wurde. Durch diese Behandlung hatte sich das *AgJ* zum Teil grobkristallin auf dem Gefässboden abgesetzt; der kolloidal gebliebene Teil wurde wieder dialysiert usw. Das Sol, XVIIIb, enthielt dann 16·7 g *AgJ*/kg Sol; $c_{H^+} = 0{\cdot}05$ Milliäq.; $c_{J^-} = 0{\cdot}00021$ Milliäq.; Adsorptionsvermögen 0·029 Milliäq./kg Sol oder 0·0017 Milliäq./g *AgJ*; $k = 43$ mμ; korrigierte Leitfähigkeit $9{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ mho ($t = 15°$); Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen 3·0 μ.

Sowohl das Adsorptionsvermögen als die mittlere Teilchenladung haben sich also durch diese Behandlung noch bis etwa auf die Hälfte verringert (XVIIIb wurde etwas weiter dialysiert).

Aus obigen Daten berechnet sich für das Kolloidäquivalent 1500, auf die „freie" Ladung bezogen 2700; Teilchenladung 440 Elektronen („frei": 240).

Obwohl das Sol jetzt ziemlich langsam alterte, enthielt es nach 2 Monaten wieder 0·010 Milliäq. freies J^- (das Sol alterte also schon etwa zehnmal langsamer als das unter 3 genannte Sol VII). Trotz dieser geringen Ladung war es noch vollkommen stabil.

Wir können schliesslich an diesem Sol XVIIIb die früher[1]) gemachte Annahme, dass die Doppelschicht die Teilchen nicht regelmässig umhüllt, sondern nur auf gewissen Aktivstellen (Lockerstellen, Kristallkanten usw.) beschränkt bleibt, prüfen. Durch die starke Alterung werden die Kristalle schon ziemlich vollkommen ausgebildet sein, so dass man an diesem Sol am ehesten berechtigt ist bei einer Umschlagsberechnung anzunehmen, dass die Teilchen rein würfelförmig sind. Die Zahl der Aktivstellen wird sicher grösser sein als die Anzahl Ag^+-Ionen in den Kristallkanten, also a fortiori grösser als die Anzahl Ag^+-Ionen in den Würfelkanten. Nehmen wir für die Berechnung der letzteren Grösse noch an, dass das Sol homodispers ist, dann wird auch dadurch die berechnete Anzahl Aktivstellen zu klein sein. Dennoch findet man, dass im Sol XVIIIb die 0·05 Milliäq. J^--Ionen der Doppelschicht schon bequem an den Kanten-Ag^+-Ionen dieser idealen Solteilchen Platz finden könnten. Auch die Grössenordnung der Doppelschichtladung entspricht also der Annahme, dass die Doppelschicht sich n u r an diesen energetisch bevorzugten[2]) Aktivstellen befindet. Dieser Umstand bietet zugleich die Erklärung für die abnormal kleinen Teilchenladungen der dialysierten *AgJ*-Sole.

6. Obige Ergebnisse erlauben noch einige wichtige weitere Folgerungen.

Es ist danach nämlich klar, dass die bekannte PAULIsche Theorie der Aufladung durch Komplexionen, für *AgJ* z. B. durch Bildung des

---

[1]) E. J. W. VERWEY und H. R. KRUYT, loc. cit., S. 146. [2]) W. KOSSEL, Leipziger Vorträge 1928.

$[AgJ_2]^-$-Ions in der Oberfläche, keinen Vorteil besitzt. Die Ladung der Teilchen wird nach $x = k_1 + k_2 \log c$ durch die J^--Konzentration des Solmediums streng gegeben. Die Grössen k_1 und k_2 werden durch die Lage des Ladungsnullpunktes und durch das Adsorptionsvermögen $\frac{dx}{d \log c}$ $(= k_2)$ festgelegt. Die Teilchenladung wird also bei gegebenem Alterungsgrad (d. h. bei gegebener Kapazität der Doppelschicht) nur durch das Verteilungsgleichgewicht des potentialbestimmenden Ions zwischen AgJ und Lösung bedingt.

Die logarithmische Abhängigkeit $dx = k_2 d \log c_{J^-}$ erklärt, dass für kleinere c_{J^-}-Werte die Adsorption pro Liter ungeheuer viel grösser wird als die Menge der freien J^--Ionen pro Liter, wie das an allen verwendeten dialysierten AgJ-Solen der Fall ist. Eben dieser Umstand, dass in den Solen praktisch alles überschüssige J^- (99·9 % oder noch mehr) zur Doppelschicht gehört, machte die Anwendung der einfachen Paulischen Analysenmethoden möglich. Die, analytisch vernachlässigbaren, freien J^--Ionen sind aber für das physikalisch-chemische Verhalten der Sole von ausschlaggebender Bedeutung.

Die gefundenen Daten lassen auch zu, die ungefähre Lage des Ladungsnullpunktes anzugeben, wenn wir annehmen, dass das logarithmische Gesetz bis an den Ladungsnullpunkt gültig bleibt. Das gefundene H^+ in den Solen gibt uns die Menge J^-, welche mindestens adsorbiert ist; wir lassen dabei die Möglichkeit offen, dass neben H^+ noch geringe Mengen anderer Ionen als Gegenionen anwesend sind: besonders höherwertige, d. h. stark „eintauschende", Ionen (herrührend z. B. von Verunreinigungen des Dialysenwassers), die leicht in geringen Mengen in die Sole geraten können. Für Sol XXIV, dessen $\frac{da}{d \log c}$ ziemlich genau gemessen werden konnte (siehe unter 2) und dessen H^+-Ionengehalt 0·52 Milliäq./kg Sol war, berechnet sich für c_{J^-} beim Ladungsnullpunkt $5 \cdot 10^{-10}$; für das Löslichkeitsprodukt der AgJ-Teilchen in den Solen wurde im Mittel $3 \cdot 10^{-16}$ gefunden (elektrometrisch, $t = 20°$). Der Ladungsnullpunkt liegt also bei $c_{Ag^+} > 0{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$.

Der Ladungsnullpunkt liegt also stark nach der Ag^+-Seite und fällt wohl ungefähr zusammen mit dem elektrokinetischen Nullpunkt[1]).

---

[1]) H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, loc. cit. E. Lange und P. W. Crane, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 225. 1929.

Die negative Ladung von AgJ in reinem Wasser, und in $AgNO_3$-Lösungen, welche verdünnter sind als $0{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ norm., rührt also nicht, wie oft angenommen

Die Meinung von LANGE und BERGER[1]), dass der Nullpunkt der Ladung in die Nähe des Äquivalenzpunktes ($c_{Ag^+} = c_{J^-}$) fällt, ist sicher nicht richtig.

Dieser Befund ist in erster Linie wichtig für die absolute Genauigkeit der potentiometrischen AgJ-Titration. Diese Titration, welche nach LANGE und BERGER mit einer relativen Genauigkeit, die sich derjenigen einer Atomgewichtsbestimmung nähert, auszuführen ist, muss also einen systematischen Fehler liefern, der der Grösse der J^--Adsorption im elektrometrischen Äquivalenzpunkt entspricht (d. h. einige 0·1 %).

Die asymmetrische Lage dieses Nullpunktes beherrscht nun weiter das ganze Verhalten des kolloidalen AgJ. Dass AgJ erst ungeladen ist in einer Lösung, dessen c_{Ag^+} rund 10^2mal die Ag^+-Konzentration im Äquivalenzpunkt ist, erklärt die grosse Stabilität der negativen und die geringe der positiven Sole. Indem durch Verringerung des c_{Ag^+} in einem positiven Sol zu 10^{-6} das AgJ seine ganze Ladung verliert, wird eine Konzentrationserniedrigung der J^--Ionen von 0·01 norm. bis 10^{-6} norm. (z. B. durch Dialyse) die negative Ladung nur etwa auf die Hälfte herabsetzen. Es mag erstaunlich erscheinen, dass die dialysierten AgJ-Sole mit ihren äusserst geringen Doppelschichtladungen noch eine so grosse Stabilität besitzen. Man wird aber in Betracht ziehen müssen, dass nicht die Ladung der Doppelschicht

---

wurde, von den Ionen des Wassers (z. B. OH^-) her, sondern von den J^--Ionen, welche in diesem Konzentrationsgebiet noch überschüssig vom AgJ aufgenommen werden.

Nach den merkwürdigen Versuchen von P. J. F. A. JULIEN (Diss., Utrecht 1933) ist aus konzentriertem durch Verdünnung gefälltes $AgBr$ unmittelbar nach der Präzipitation in 0·001 norm. $AgNO_3$ noch elektrokinetisch positiv geladen, nach einigen Stunden jedoch negativ. Geschmolzenes und gepulvertes AgJ zeigt während der Alterung in 0·001 norm. $AgNO_3$-Lösung eine ähnliche Inversion der elektrokinetischen Ladung, welche jedoch hier sehr viel langsamer vorgeht.

Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass nicht nur die Kapazität der Doppelschicht, sondern auch die Lage des Ladungsnullpunktes (jedenfalls des elektrokinetischen Nullpunktes) vom Alter der Kristalle abhängig ist. Beim Altern würde die Lage des Ladungsnullpunktes immer asymmetrischer werden.

Für verschiedene Sole von verschiedenem Alter fanden wir jedoch durch Extrapolation immer ungefähr $c_{Ag^+} = 10^{-6}$ für die Lage des Ladungsnullpunktes. Beim Silberjodid vom Alter und von der Beschaffenheit der AgJ-Kriställchen in dialysierten Solen wandert somit der Ladungsnullpunkt jedenfalls nur äusserst langsam während der Alterung.

[1]) E. LANGE und R. BERGER, Z. Elektrochem. **36**, 980. 1930.

sondern erfahrungsgemäss das elektrokinetische Potential die Stabilität der Kolloiden bedingt. In den am stärksten dialysierten Solen ($c_{J^-} = 10^{-7}$) ist nach dem Obigen der Potentialsprung AgJ | Lösung noch rund 150 mVolt negativer als im Ladungsnullpunkt. Da die Elektrolytkonzentration sehr klein ist, wird das ζ-Potential, nach den bekannten Betrachtungen von GOUY, DEBYE-HÜCKEL und O. STERN (Theorie der diffusen Doppelschicht), einen beträchtlichen Teil dieser Grösse betragen[1]). Trotz der geringen Doppelschichtladung werden die Sole also ganz normale Werte der ζ-Potentiale liefern.

---

[1]) Wenn wir die DEBYE-HÜCKELsche Gleichung für die Kataphorese als richtig annehmen, berechnet sich aus den Wanderungsgeschwindigkeiten das ζ-Potential der Sole zu —60 bis —70 mVolt.

Diese Gleichung wurde von D. C. HENRY (Pr. Roy. Soc. (A) **133**, 106. 1931) korrigiert für den Fall, dass die Teilchen eine merkliche Leitfähigkeit besitzen. Da Silberjodid eine beträchtliche Leitfähigkeit hat, welche (vgl. C. TUBANDT und E. LORENZ, Z. physikal. Ch. **87**, 513. 1914) wahrscheinlich schon grösser ist als diejenige der Solflüssigkeit, sollte hier demnach die HENRYsche Gleichung verwendet werden.

Mittels dieser letzten Gleichung berechnen wir dann für das ζ-Potential Werte, welche viele Male grösser sind.

Wir zweifeln aber die vollkommene Richtigkeit der HENRYschen Gleichung an. Der Stromdurchgang durch die Teilchen würde eine Elektrolyse an der Vorder- und Hinterseite der Teilchen bedeuten. Die Potentialgefälle der Teilchen entlang ist bei der Kataphorese nur der Ordnung 10^{-6} Volt/cm. Wir dürfen annehmen, dass unter diesen Umständen die Polarisation den Stromdurchgang verhindert, d. h. die DEBYE-HÜCKELsche Gleichung behält auch in diesem Fall annähernd ihre Gültigkeit.

Bücherschau.

Lehrbuch der Physikalischen Chemie, von Prof. Dr. Karl Jellinek. Vierter Band. 1. und 2. Aufl. 890 Seiten mit 362 Textabbildungen. Ferdinand Enke, Stuttgart 1931 bis 1933. Preis geb. M. 86.—.

Der nunmehr abgeschlossene vorletzte Band dieses zur Zeit umfangreichsten Lehrbuches der physikalischen Chemie enthält als Hauptteile die Gleichgewichte verdünnter flüssiger Lösungen einschliesslich der Elektrolytlösungen, den Schlussteil des bereits im III. Bande begonnenen 3. Buches, sodann als 4. Buch die Lehre von den konzentrierten Gemischen gasförmigen flüssigen und festen Zustandes und als 5. Buch die Phasenlehre von den Einstoffsystemen an bis zu den fünf und mehr Bestandteile enthaltenden.

Was die Anlage und Durchführung betrifft, so könnte hier nur wiederholt werden, was bei der Besprechung der früheren Bände gesagt worden ist. Hinsichtlich Vollständigkeit und Gründlichkeit steht das Werk auf der gleichen Höhe wie die leider jetzt veralteten Gesamtdarstellungen der klassischen Zeit.

Im einzelnen findet man wohl hier und dort Stellen, an denen man nicht ganz der gleichen Meinung ist wie der Verfasser, doch handelt es sich da meist um ganz belanglose Dinge. Nur zweierlei sei erwähnt. Auf S. 465 wird das bekannte Partialdruckgesetz von Nernst-Duhem-Margules diskutiert und dabei als Gleichung 381 deren „allgemeinste, ihr von G. N. Lewis gegebene Form" angeführt. An dieser Stelle ist aber nur von binären Gemischen die Rede, und die allgemeine Fassung von Lewis geht nur insofern über jene bekannte engere Beziehung hinaus, als sie sich auf Gemische höherer Komponentenzahl bezieht. Auch hätte an dieser Stelle wohl hervorgehoben werden sollen, dass die Beziehung als Differentialgleichung völlig streng gilt, und erst für die Integration die Einführung einer auch im Integrationsintervall geltenden Zustandsgleichung — im betrachteten Falle des Grenzgesetzes — notwendig wird.

Von prinzipieller Bedeutung ist die Begründung der Ablehnung der von Dolezalek aufgestellten Konstitutionstheorie binärer Flüssigkeitsgemische (S. 400), die sich im wesentlichen des gleichen Argumentes bedient, mittels dessen im ersten Bande (S. 728) der vom Berichterstatter entwickelten Theorie des Flüssigkeitszustandes widersprochen wurde. Dieses Argument lautet im wesentlichen dahin, dass man unterscheiden müsse zwischen Kohäsionskräften, welche die Molekeln am Auseinanderfliegen hindern, und Kräften der chemischen Verwandtschaft, die, wie in jenen beiden Theorien angenommen, auf Assoziation hinwirken. Hier vermisst man die Angabe eines Kriteriums, auf welches man eine scharfe Trennug jener beiden Arten von Kräften begründen könnte. *C. D.*

A. T. M. Archiv für technisches Messen. Ein Sammelwerk für die gesamte Messtechnik, herausgegeben von Prof. Dr. Ing. Georg Keinath. Vollständig in 5 Bänden zu je 12 Lieferungen. R. Oldenbourg, München.

Die beiden ersten Hefte dieses gross angelegten Sammelwerkes wurden früher (**158**, 315) hier angezeigt. Seitdem sind die in Aussicht genommenen Erscheinungstermine (1 Heft monatlich) eingehalten worden und es liegen jetzt 25 Hefte vor,

also fast die Hälfte des Gesamtwerkes, so dass man auf Abschluss in etwa 2 Jahren rechnen darf.

Wie zu erwarten war, rechtfertigt der Inhalt der späteren Hefte durchaus die günstige Prognose, welche damals gestellt werden konnte. Da wegen der Art des Erscheinens viele Themen grösseren Umfanges noch nicht abgeschlossen sind, kann ein Gesamturteil über die Einzelgebiete naturgemäss noch nicht gegeben werden, was aber bereits vorliegt, sind fast durchweg sehr inhaltreiche und instruktive Artikel, deren meist nach Möglichkeit kurz gefasster Text durch sehr viele ausgezeichnet klare Diagramme und Vollbilder wirksam unterstützt wird. Der Gesamtanlage nach ist das Werk weder für Anfänger ohne jede Vorkenntnis noch für völlig fertige Fachleute bestimmt, also gerade für alle Jene — und das ist ja immer die grösste Zahl der Benutzer —, die zu irgendeiner ihnen entgegentretenden Frage der Theorie oder Praxis der Messtechnik oder der Materialkunde, über die sie nur ungefähr unterrichtet sind, bestimmte und ausreichende Auskunft suchen.

Wenn aus den vielen Aufsätzen, die für die Leser unserer Zeitschrift in Betracht kommen, einige als Beispiele von Gediegenheit und Zweckmässigkeit herausgehoben werden dürfen — ohne dass dies eine Mindereinschätzung der meisten anderen bedeuten soll —, so sei auf die, grössenteils vom Herausgeber G. Keinath und von J. Krönert verfassten, Artikel über elektrische Messinstrumente (Galvanometer, Messbrücken und anderes) und die in das Gebiet der Präzisionsmechanik gehörenden von G. Berndt verwiesen. Der Wissenschaftler wird auch besonders dankbar sein für so vollkommen praktische Beiträge wie die über Quarz, Diamant und Korund als Werkstoffe, Widerstandsmaterialien, Isolieröle und andere Isolationsstoffe, erschütterungsfreie Aufstellung und anderes mehr. *C. D.*

Wege zur physikalischen Erkenntnis, von Max Planck. Reden und Vorträge. S. Hirzel, Leipzig 1933.

Der Physiker unserer Tage muss bei dem heutigen Umfang und der schnellen Entwicklung der Naturwissenschaften sein Arbeitsgebiet notgedrungen immer mehr und mehr einengen, um Erspriessliches zu leisten. Jeder in dieser Disziplin Forschende und Lehrende sollte jedoch, um nicht den Zusammenhang mit dem Ganzen zu verlieren, von Zeit zu Zeit eine Pause der ruhigen Besinnung einschalten und eine Rundschau halten, um die Wege seiner Wissenschaft und ihre Ziele klar zu überblicken. Er wird dann von selbst sehr bald, falls er nicht die Beschäftigung mit diesen Dingen bewusst ablehnt, an die Grundlagen und Grundfragen der Physik herankommen, die in der Philosophie wurzeln. In diesem Sinne möge jeder nachdenkliche Physiker, der sich nicht im rein fachlichen erschöpfen will, einmal das vorliegende Buch zur Hand nehmen, in dem der Altmeister der deutschen Theoretiker, von hoher Warte, in seiner klaren und schlichten Weise zu den Grundproblemen der Physik und des naturwissenschaftlichen Denkens Stellung nimmt.

Natürlich ist es nicht möglich, die Fülle der Gedanken, denen der Leser mit Genuss folgen wird, hier in Kürze wiederzugeben. Es sei daher nur auf zwei wesentliche Hauptfragen hingewiesen, die Planck immer wieder zu erneuter kritischer Betrachtung und Gestaltung veranlasst haben. Die eine, vor allem in den beiden Vorträgen: „Das Weltbild der neuen Physik“ und „Positivismus und reale Aussenwelt“ behandelt, sucht das Verhältnis der „drei Welten“ zueinander und zum forschenden und erkennenden Physiker zu klären: der Sinnenwelt, d. h. der Welt unserer

sinnlichen Wahrnehmungen; der vom Menschen unabhängigen und grundsätzlich unerkennbaren realen Aussenwelt und drittens der Welt der physikalischen Wissenschaft, einer wandelbaren und in steter Entwicklung begriffenen Schöpfung des menschlichen Geistes. Das zweite Hauptproblem, dem PLANCK mehrere grosse Vorträge widmet, und das in der modernen Atomphysik in neuartiger Beleuchtung aufgetaucht ist, ist das Problem der Determiniertheit des physikalischen Geschehens und der Kausalität in der Natur. Und hier ist es von besonderer Bedeutung, aus dem Munde des Schöpfers der Quantentheorie die vorsichtig mahnenden Worte zu hören, mit denen er dem ungestümen Drang der „Indeterministen" Halt zu gebieten sucht: „Allerdings lässt sich das Kausalgesetz ebensowenig beweisen wie logisch widerlegen, es ist also weder richtig noch falsch; aber es ist ein heuristisches Prinzip, ein Wegweiser, und zwar nach meiner Meinung der wertvollste Wegweiser, den wir besitzen, um uns in dem bunten Wirrwarr der Ereignisse zurechtzufinden und die Richtung anzuzeigen, in der die wissenschaftliche Forschung vorangehen muss, um zu fruchtbaren Ergebnissen zu gelangen." *F. Reiche.*

Glas, von HERMANN THIENE. I. Bd. VI und 363 Seiten mit 159 Abbildungen im Text. Gustav Fischer, Jena 1931. Brosch. M. 25.—, geb. M. 27.—.

Obwohl die Glasschmelzkunst auf ein Alter von Jahrtausenden zurückblicken kann, hat sich erst seit einigen Jahrzehnten die Erkenntnis durchgesetzt, dass das Glas ein ausserordentlich vielseitiger und für die verschiedensten technischen Zwecke verwendbarer Werkstoff sein kann, wenn man nur seine physikalischen und chemischen Eigenschaften genügend durchschaut. Eine erste zusammenfassende Behandlung aller dieser Eigenschaften brachte 1900 das bekannte Werk von HOVESTADT, „Jenaer Glas". Seitdem hat aber die Glasforschung sowohl nach der theoretischen wie nach der praktischen Seite hin immer raschere Fortschritte gemacht, und obwohl manche kleinere gute Schriften entstanden, ebenso wie in der letzten Zeit die sehr vollständigen „Glastechnischen Tabellen", fehlte es bislang an einer modernen ausführlicheren Bearbeitung nach Art des „Hovestadt".

Diese Lücke wird nun durch das vorliegende Werk in glücklichster Weise ausgefüllt. Der durch seine Stellung im Glaswerk Schott & Gen. dazu besonders berufene Verfasser hat in seinem Buch ein ausserordentlich umfangreiches Material verarbeitet, was natürlich nur möglich war durch knappste Darstellung und durch kritische Sichtung der Literatur, derart, dass veraltete und durch neuere Forschungsergebnisse wesentlich überholte Arbeiten unberücksichtigt blieben. Der vorliegende I. Band behandelt nach einem einleitenden allgemeinen Teil über Rohstoffe, Öfen und Gaserzeuger, Betriebskontrolle usw. in grosser Vollständigkeit die thermischen, mechanischen, akustischen, optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Glases, wobei es in den Besonderheiten dieses Materiales begründet liegt, dass die optischen und nächstdem die thermischen Eigenschaften den breitesten Raum einnehmen (115 und 89 Seiten). Von allen wichtigeren Untersuchungen sind die Resultate in Form von Tabellen oder Kurventafeln mitgeteilt, wodurch das Werk als Nachschlagebuch ausserordentlich an Wert gewinnt. Trotzdem wäre zu wünschen, dass der das Literatur-Register enthaltende II. Band recht bald nachfolgen würde, weil die überaus zahlreichen Literaturhinweise für die meisten Leser zur Zeit nicht verwertbar sind. *F. Weidert.*

Heat Transmission, by WILLIAM H. MCADAMS. 383 Seiten. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York und London 1933. Preis sh 30.

Das vorliegende Lehrbuch hat die Vorzüge, die man aus den früheren Veröffentlichungen des Verfassers kennt: Gediegene wissenschaftliche Untermauerung, einfacher Aufbau, Erhellung durch gutgewählte Beispiele („illustrations"). Die Einteilung ist die übliche (Wärmeleitung, Wärmestrahlung, Konvektion). Auf Darstellung irgendwelcher Messeinrichtungen oder Versuchsarbeiten wird vollständig verzichtet; nur die Ergebnisse von Messungen werden mitgeteilt, vielfach in Form von Tabellen und Diagrammen; die Zitate sind recht praktisch nach Verfassernamen geordnet durchnumeriert und in einem Register zusammengestellt. Aus der Theorie werden nur wenige Ableitungen gebracht, z. B. die der Differentialgleichung der nicht stationären Wärmeleitung und die der Grundgleichungen der Ähnlichkeitslehre.

Diese Lehre bildet das Hauptfundament, auf dem der Verfasser aufbaut. Erfreulich ist dabei, dass er sich den vom Ausschuss für Wärmeforschung im Verein deutscher Ingenieure vorgeschlagenen Definitionen und Bezeichnungen für dieKenngrössen (Gr = GRASHOF, Nu = NUSSELT, Pe = PECLET, Pr = PRANDTL, Re = REYNOLDS) angeschlossen hat[1]), während vor diesem Vorschlag auch in der deutschen Literatur Einheitlichkeit hierin zu vermissen war. Dem Referenten neu war die von MCADAMS ausserdem gewählte Bezeichnung „Graetz" für $\frac{Wc}{\lambda l}$, wobei W der „Gewichtsstrom" einer strömenden Substanz, c die spezifische Wärme ihrer Gewichtseinheit, λ ihre Wärmeleitzahl und l die Länge der durch die Strömung beheizten Strecke bedeuten. Diese Grösse ist wohl zuerst in amerikanischen Arbeiten über die Strömung zäher Stoffe als Bezugsgrösse benutzt worden, und in einer amerikanischen Arbeit ist auch auf die fast vergessenen einschlägigen Arbeiten von GRAETZ wieder hingewiesen worden[2]). Wenn nun auch auf dem Gebiet der Kenngrössen die Bezeichnungen MCADAMS mit den bei uns üblichen übereinstimmen, so gilt das natürlich doch nicht für die Fülle der übrigen Bezeichnungen, und es bleibt daher für jeden deutschen Leser des Buches die grosse Schwierigkeit, sich an die amerikanischen Bezeichnungen zu gewöhnen; z. B. sind die Zeichen für Temperatur und Zeit gegenüber den bei uns üblichen gerade vertauscht.

Im einzelnen ist dem Referenten unter anderem aufgefallen, dass der Verfasser die dimensionslose Darstellung der nicht stationären Wärmeleitung in festen Körpern mit 4 Parametern GURNEY und LURIC (1923) zuschreibt, während GRÖBER sie schon 1921 empfohlen hat[3]). Im Gegensatz zu anderen eingehend behandelten technischen Problemen ist die Theorie der Regeneration nur gerade erwähnt; das gleiche gilt für die Anwendung des Differenzenrechnungsverfahrens auf Wärmeübergangsprobleme. Aus dem Kapitel „Wärmestrahlung" (nach Notizen von H. C. HOTTEL bearbeitet) sei erwähnt, dass zur Berechnung der Gasstrahlung für verschiedene Körper je eine mittlere Länge des Strahlungsweges angegeben ist („effective thickness of the gas layer"). Im Anschluss daran werden (ähnlich wie von SCHACK in

---

[1]) Vgl. M. JAKOB, Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens 2, 380. 1931. [2]) Vgl. M. JAKOB und H. ECK, Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens 3, 121. 1932. [3]) Vgl. H. GRÖBER, Die Grundgesetze der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges. Berlin 1921.

dessen Buch[1])) rezeptmässig zu benutzende Diagramme der Gesamtstrahlung von H_2O, CO_2 und SO_2 mitgeteilt.

Der Konvektionslehre geht ein Kapitel über Strömungslehre voraus, in dem unter anderem nach einer unveröffentlichten Dissertation von E. C. Koo (1932) für die Strömung in Rohren im Gebiet

$$Re = 3000 \text{ bis } 3\cdot 10^6$$
$$\psi = 0{\cdot}00560 + 0{\cdot}5(Re)^{-0{\cdot}32}$$

angegeben wird, während für $Re = 20\cdot 10^3$ bis $2\cdot 10^6$ Hermann

$$\psi = 0{\cdot}00540 + 0{\cdot}3964(Re)^{-0{\cdot}3}$$

ermittelt hat[2]). Dabei bedeutet ψ die Widerstandszahl nach der bei uns üblichen Definition (in dem Buch sind entsprechend der in Amerika üblichen Definition viermal kleinere Werte angegeben). Bei der Behandlung der Strömung in Rohren wird auf die Bedeutung des Begriffes „Gewichtsgeschwindigkeit" (= Gewicht mal Dichte) für die Strömung von Gasen besonders hingewiesen, deren praktische Einführung Nusselt (1909) zu verdanken sei, während die Anregung hierzu bereits von Reynolds (1874) stamme.

In den Kapiteln über Kondensation und Verdampfung findet der Leser praktische Angaben für verschiedene Stoffe. Der Referent war erfreut, festzustellen, dass seine gemeinsam mit W. Fritz an verdampfendem Wasser gewonnenen Versuchsergebnisse ausführlich erörtert sind; freilich sind diese Untersuchungen mittlerweile schon viel weiter gediehen. Die Nusseltsche Wasserhauttheorie der Kondensation ist benutzt, jedoch nur für ruhenden Dampf. Die Kondensation schnell strömenden Dampfes ist leider nicht behandelt.

Die Ausstattung des Buches ist gut, jedoch — insbesondere was die Ausführung der Diagramme anbelangt — nicht mit der zu vergleichen, die bei unseren führenden technischen Verlagen üblich ist. *Max Jakob.*

---

[1]) Schack, Der industrielle Wärmeübergang. Düsseldorf 1929. [2]) Vgl. A. Eucken und M. Jakob, Der Chemie-Ingenieur, Bd. 1, Kap. 3, § 2. Leipzig 1933.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit von Ernst Burmeister und Karl Jellinek

„Über Dampfspannungen und Aktivitäten einiger binärer Metallegierungen"

Z. physikal. Ch. (A) **165**, 121. 1933 ist folgendes zu berichtigen:

S. 126 im Kopf der Tabelle 2 muss es heissen: Dampfspannung des Zinks bei 681° statt 700° C.

S. 129 im Kopf der Tabelle 4 muss es heissen: Zink — Zinn bei 684° statt 700°.

S. 130 muss die Überschrift heissen: Dampfspannung von *Cd* und *Zn* über *Cd* — *Zn*-Legierungen bei 682° statt bei 700°.